

Beschreibung stark korrelierter Systeme mit Dichtematrixmethoden

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Christian F. J. Walther
aus Fulda

genehmigt von der Fakultät für
Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
04.11.2011

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Clausthal-Zellerfeld, 23. August 2011

Christian Walther

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen, noch in Ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Clausthal-Zellerfeld, 23. August 2011

Christian Walther

Diese Arbeit entstand am Institut für theoretische Physik an der technischen Universität Clausthal.

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. W. Daum

Hauptberichterstatter: Prof. Dr. Peter E. Blöchl

Berichterstatter: Prof. Dr. Thomas Pruschke

Kurzfassung

Diese Dissertation beschäftigt sich mit der theoretischen Beschreibung und “ab-initio” Simulation von stark korrelierten Materialien mittels Dichtematrixmethoden. Stark korrelierten Materialien sind dabei Festkörper, deren physikalische Eigenschaften wesentlich von der Elektron-Elektron Wechselwirkung bestimmt werden.

Die gängige Methode zur Beschreibung von Materialien ist die Dichtefunktionaltheorie. Diese beschreibt stark korrelierte Materialien allerdings oft qualitativ inkorrekt und daher ist die Suche nach neuen Methoden um über die Standardbeschreibung hinauszugehen von besonderem Interesse. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt daher auf der Entwicklung solcher Methoden, welche dann an einfachen Systemen getestet wurden.

Im Wesentlichen besteht diese Arbeit aus zwei Teilen. Im ersten Teil wurde ein lokales Hybridfunktional in den CP-PAW Code implementiert. Hierbei handelt es sich um eine lokale Version des existierenden PBE0 Funktional. Dieses Funktional ist durch den U-Tensor und die Dichtematrix eindeutig bestimmt. Mittels des implementierten Funktional wurden dann die d-Materialien FeO und Fe₂O₃ bzw. die f-Materialien CeO₂ und Ce₂O₃ untersucht um die Funktionsweise des Codes zu demonstrieren.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden die Grundlagen einer neuen Methode zur Beschreibung stark korrelierter Materialien untersucht. Theoretischer Hintergrund ist hierbei Dichtematrixfunktionaltheorie. Im Gegensatz zu gängigen Methoden wird hier nicht eine approximative Behandlung des exakten Dichtematrixfunktional vorgestellt, sondern das exakte Dichtematrixfunktional mittels eines CI-Ansatzes ausgerechnet.

Für die Berechnung des exakten Dichtematrixfunktional war die Entwicklung eines CI-Codes notwendig. Der Minimierungsprozess wird dabei mittels der Methode von Car und Parrinello durchgeführt. Des Weiteren wird ein einfaches Verfahren vorgestellt, welches bereits eine Voroptimierung der Startwellenfunktion durchführt.

Der CI-Code wurde nun mit einem einfach RDMFT-Code kombiniert, welcher im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls entworfen wurde und auch auf der Methode von Car und Parrinello basiert. Die Kombination von RDMFT und CI wurde verwendet, um einfache Hubbard-Ketten zu studieren. Für die Studie wurde eine lokale Näherung untersucht, bei welcher eine Hubbard-Kette mit N-Plätzen auf N-Anderson Modelle abgebildet wird. Die gefundenen Resultate wurden mit Ergebnissen verglichen, welche man mittels Molekularfeldnäherung erhält.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, welche zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Peter Blöchl, von welchem die Idee dieser Arbeit stammt, welcher mich an seinem Wissen teilhaben lies und mich ermutigte, bei auftretenden Schwierigkeiten nicht aufzugeben sondern weiterzumachen. Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Thomas Pruschke für die Übernahme der Zweitkorrektur, für zahlreiche Diskussionen und Anregungen, des Weiteren für die Einblicke in die Welt der DMFT.

Mein Dank gilt auch Dr. Jürgen Noffke, welcher mir bei Fragen und Problemen immer zur Seite stand und der mich mit seiner ruhigen und sachlichen Art immer auf den Boden der Tatsachen zurückholte und der diese Arbeit Korrektur gelesen hat. Des Weiteren danke ich dem IT-Team unter der Leitung von Axel Ehrich, bei welchem ich immer einen Ansprechpartner für meine Computerprobleme fand. Ebenso bedanke ich mich bei Sigrid Frömmel für die Unterstützung bei Anträgen aller Art und bei Dr. Matthe Uijttewaal für Setups und eine Kurzeinführung in Gnuplot.

Generell möchte ich mich bei all den Studenten und Mitgliedern der Arbeitsgruppe bedanken. Ich habe mich in ihren Reihen sehr wohl gefühlt und viele Freunde gefunden. Des Weiteren bedanke ich mich bei all meinen Freunden für eine wunderbare gemeinsame Zeit und für die Unterstützung aller Art, welche mir durch sie zuteil wurde.

Besonderen Dank gebührt meinen Eltern Christine und Gerhard und meiner Schwester Judith. Sie haben mich auch in Krisenzeiten immer unterstützt und mir Halt gegeben.

Clausthal-Zellerfeld, 23. August 2011

Christian Walther

Für meine Familie

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundlagen	3
1.1 Experimentelle Methoden: Ein kurzer Überblick	3
1.2 Grundlagen der Quantenmechanik	4
1.3 Reduzierte Dichtematrizen	7
1.4 Universelles Dichtefunktional	8
1.5 Dichtefunktionaltheorie	9
1.5.1 Austausch- und Korrelationsenergie E_{xc}	12
1.5.2 LDA- und GGA-Approximation	14
1.6 Reduzierte Dichtematrixfunktionaltheorie	15
1.7 Car-Parrinello Molekulardynamik	15
1.8 PAW-Methode	16
2 Stark korrelierte Materialien	19
2.1 Überblick	19
2.2 Metalle und Isolatoren	21
2.2.1 Bandlücke in der RDMFT	22
2.3 Vielteilchentheorie	24
2.3.1 Green'sche Funktionen	26
2.3.2 Die Methode von Lanczos	32
2.4 Configuration Interaction	34
2.5 Modellsysteme in der Vielteilchentheorie	35
2.5.1 Hubbard Modell	35
2.5.2 Diskussion des Hubbard-Dimers	38
2.5.3 Kondo-Effekt und Anderson Modell	40
2.6 Dynamische Molekularfeldtheorie	44
3 Hybridfunktionale	48
3.1 PBE0 und PBE0 ^r	50
3.2 Implementierung von PBE0 ^r in den CP-PAW Code	52
3.2.1 Wahl der lokalisierten Orbitale	53
3.2.2 Kern-Valenz-Korrektur	55
3.2.3 U-Tensor	55
3.3 Resultate	56
3.3.1 Details der durchgeführten Rechnungen	56
3.3.2 Übergangsmetalloxide	57

3.3.3	FeO	57
3.3.4	α -Fe ₂ O ₃	60
3.4	Ceriumoxide	64
3.4.1	CeO ₂	66
3.4.2	Ce ₂ O ₃	69
3.4.3	Fazit	72
4	RDMFT mit einem exakten Dichtematrixfunktional	73
4.1	Theoretische Grundlagen	73
4.1.1	Das Funktional G^W im Extremum	75
4.2	Configuration Interaction mit der Car-Parrinello Methode	77
4.2.1	Vielteilchenzustände und Dichtematrix: Beispiele	78
4.2.2	Minimierung des eingeschränkten, exakten Dichtematrixfunktio- nals	80
4.2.3	Startzustände	81
4.2.4	Startzustand: Ein Ensemble für $N_\chi = 4$	92
4.2.5	Behandlung der Lagrange-Multiplikatoren	95
4.3	Testrechnungen und numerische Probleme	97
4.3.1	Funktionalität: Energieerhaltung und Minimierungsprozess	97
4.4	Unstetigkeiten	97
4.4.1	Unstetigkeitsstellen am Beispiel mit zwei Orbitalen	100
4.4.2	Unstetigkeitsstellen des Potentials am Beispiel diagonalen Dichte- matrizen	103
4.4.3	Unstetigkeiten des Potentials: Ensemble	107
4.5	RDMFT+CI	110
4.6	Numerik des RDMFT+CI Programms	113
4.6.1	Fluktuationen aufgrund von Unstetigkeitsstellen	114
4.6.2	Modellsystem der Unstetigkeitsstellen	116
4.6.3	Unterdrückung bestimmter Teilchenzahlkanäle	119
4.6.4	Übertrag des CI-Zustandes	121
4.6.5	Unstetigkeitsstellen bei Zwangsbedingungen	121
4.6.6	Fluktuationen des chemischen Potentials	123
4.7	RDMFT+CI: Hubbard-Ketten mit Anderson-Modellen	128
4.7.1	EDMF(R)-Näherung	128
4.7.2	Molekularfeldnäherung	129
4.7.3	Durchführung der Modellrechnungen und Ergebnisse	130
4.8	Erkenntnisse zu Spektraleigenschaften	141
4.8.1	Der Zusammenhang zwischen $V_{\alpha,\beta}$ und $t_{\alpha,\beta}$	142
4.8.2	$V_{\alpha,\beta}$ bei vorliegender Grundzustandsdichtematrix	144
4.9	Cluster-Approximation	145
4.10	Zusammenfassung und Ausblick	149
A	Mathematischer Anhang	152
A.1	Funktionalableitung	152

A.2	Nichtorthogonale Basis	153
B	Physikalischer Anhang	154
B.1	Raum- und Spinorbitale	154
B.2	Spinoperatoren	154
B.3	Großkanonische Zustandssumme und Erwartungswert	155
B.4	Reziprokes Gitter, Brillouin Zone und Blochs Theorem	156
B.5	Spektraldarstellung der Green'schen Funktion	159
C	Anhang zu PBE0^r	160
C.1	Berechnung des U-Tensors	160
C.2	Lokalisierte Orbitale mit $\rho_{00}^l(\vec{r})$	161
C.3	Verwendete Setups	162
D	Anhang zu CI	164
D.1	Einteilchendichtematrix	164
D.2	Ergänzung zur Berechnung der Lagrange-Multiplikatoren	165
D.3	Ergänzung zur Berechnung des Startzustandes	166
D.4	Ergänzung zu dem Startzustand mittels Monte-Carlo	173
	Lebenslauf	175

Einleitung

Ein Festkörper ist ganz allgemein als Materie im festen Aggregatzustand definiert. Die Anzahl der beteiligten Atome liegt dabei im Bereich von 10^{23} pro cm^3 . Sind diese periodisch angeordnet, dann spricht man von einem kristallinen Festkörper. Obwohl die Bausteine eines realen Körpers nie komplett dreidimensional periodisch angeordnet sind, ist diese Annahme für die theoretische Beschreibung in der Regel notwendig [1].

Die theoretische Beschreibung eines Festkörpers ist ein komplexes Problem. Obwohl die fundamentalen Gesetzmäßigkeiten zu dessen Beschreibung im Prinzip bekannt sind, sind nur Näherungslösungen möglich. Bezüglich der theoretischen Behandlung gibt es unterschiedliche Ansätze. Ein wichtiger davon ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT) (siehe Kapitel 1.5), bei welcher das System wechselwirkender Elektronen auf ein System nicht-wechselwirkender Elektronen abgebildet wird. Diese Abbildung ist im Prinzip exakt, in der Praxis sind aber auch hier Näherungen notwendig.

Zwar liefert die Dichtefunktionaltheorie recht erfolgreiche Vorhersagen für viele Systeme, beschreibt aber Materialien mit stark lokalisierten d- oder f- Elektronen wie Übergangsmetalloxide oder seltene Erden oft metallisch, obwohl diese Materialien in der Realität Isolatoren sind. Des Weiteren werden selbst Grundzustandseigenschaften wie die magnetische Ordnung inkorrekt beschrieben (siehe dazu [2] und auch Kapitel 2).

Methoden zur expliziten Beschreibung eines wechselwirkenden Systems wendet man in der Vielteilchentheorie an. Oft werden hier Modellsysteme für Festkörper diskutiert, um ein besseres Verständnis für die wesentlichen physikalischen Effekte zu erlangen.

Mit der Entwicklung der LDA+U Methode von Anisimov et. al. [3] wurde eine Brücke zwischen der Dichtefunktionaltheorie und den Modellsystemen der Vielteilchentheorie geschlagen. In dieser Methode wird der Wechselwirkungsterm der stark lokalisierten Elektronen mittels Molekularfeldnäherung behandelt. Es wird eine gemittelte, abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung benötigt welche, als U-Parameter bezeichnet wird. Der U-Parameter kann im Prinzip durch DFT-Rechnungen unter Verwendung von Zwangsbedingungen ermittelt werden, wird aber oft als Parameter eingesetzt.

Eine parameterfreie Beschreibung erhält man, wenn man lokalisierte Elektronen mit Hilfe eines Hybridfunktionals behandelt. Eine solche Strategie wurde erstmalig 2006 von Tran et. al. [4] vorgeschlagen. Eine wesentliche Vorarbeit stammt hier von Novák et. al. [5], die vorschlugen, lokalisierte Elektronen mit exaktem Austausch zu behandeln. Dieses lokale Hybridfunktional ist wie das LDA+U Funktional durch die lokale Dichtematrix und den U-Tensor bestimmt.

Das von Tran et. al. vorgeschlagene Hybridfunktional wurde im Rahmen dieser Arbeit in den CP-PAW Code implementiert. Das implementierte Funktional ist dann von Peter Blöchl um die Zusätze neue lokalisierte Orbitale, Kern-Valenzkorrektur und Behandlung von mehreren korrelierten Schalen wesentlich erweitert worden. Mit dem implementier-

ten Funktional wurden dann Studien an unterschiedlichen d- und f- Materialien durchgeführt.

LDA+U bzw. das lokale Hybridfunktional kann man als lokale Dichtematrixfunktionale ansehen. Die gegenüber DFT verbesserte Beschreibung stark korrelierter Systeme dieser Funktionale motiviert uns, noch einen Schritt weiter zu gehen und solche Systeme mit einem exakten Dichtematrixfunktional zu behandeln. Dieses exakte Dichtematrixfunktional wird mittels eines CI-Ansatzes berechnet, wobei die Dichtematrix durch Zwangsbedingungen fixiert ist. Diese Strategie ist eine neue Möglichkeit zur Konstruktion von Dichtematrixfunktionalen und wurde von Peter Blöchl vorgeschlagen. Sie wird im Rahmen dieser Arbeit ausführlich untersucht.

Mit dem exakten Dichtematrixfunktional ist es möglich, die Grundzustandswellenfunktion zu berechnen, wenn die Theorie ohne Näherungen umgesetzt wird. Von Interesse sind im Wesentlichen allerdings Approximationen des exakten Dichtematrixfunktionals und eine davon wird ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit diskutiert. Hierbei wurde eine Studie an einfachen Hubbard-Ketten durchgeführt.

1 Grundlagen

In diesem Kapitel geben wir einen kurzen Abriss der Grundlagen der Quantenmechanik und gehen weiterhin auf Dichtefunktional- und Dichtematrixfunktionaltheorie ausführlicher ein. Zunächst sollen aber einige experimentelle Techniken kurz dargestellt werden.

1.1 Experimentelle Methoden: Ein kurzer Überblick

Zur experimentellen Untersuchung von Materialien werden möglichst reine Proben benötigt. Zu deren Herstellung gibt es eine Reihe von unterschiedlichen Verfahren. Zu den wichtigsten von diesen gehört die Herstellung von Kristallen aus der Gasphase und das Czochralski-Verfahren [6], wobei man den Kristall mit Hilfe eines Keimlings aus der Schmelze heraus gewinnt. Des Weiteren kann man durch Festkörperreaktion Polykristalline herstellen. Hierbei werden die Komponenten in Pulverform gemischt und bei entsprechenden Temperaturen gesintert. Für Details verweisen wir auf das Lehrbuch von Wilke und Bohm [7].

Die Kristallstruktur eines Festkörpers kann mit Hilfe von Beugungsexperimenten bestimmt werden. Hierfür können Elektronen, Neutronen, leichte Atome oder Röntgenstrahlung eingesetzt werden. Die Wellenlänge muss hierbei von der Größenordnung der Gitterabstände sein.

Röntgenbeugung wurde erstmalig 1912 von M. von Laue vorgeschlagen und von W. H. Bragg und dessen Sohn W. L. Bragg 1914 dazu genutzt, um Kristallstrukturen aufzuklären. Alle drei Physiker erhielten für ihre Arbeiten den Nobelpreis.

Materiewellen, erstmalig niederenergetische Elektronen (“low energy electron diffraction” [LEED]) wurden nach der Pionierarbeit von Davisson und Germer [8] ab dem Jahre 1927 eingesetzt. Da niederenergetische Elektronen allerdings sehr schnell adsorbiert werden, eignet sich LEED eher zur Untersuchung von Festkörperoberflächen (vergleiche [1]). Während Beugungsexperimente kein reales Bild von Festkörpern liefern, erhält man mit dem Rastertunnelmikroskop (“scanning tunneling microscopy” [STM]) Ortsrauminformationen. Es wurde zum ersten Mal 1981 von den Physikern G. Binnig und H. Rohrer erbaut. 1986 erhielten beide dafür den Nobelpreis. Das Rastertunnelmikroskop tastet eine Festkörperoberfläche unter Ausnutzung des Tunneleffektes ab. Als Resultat erhält man ein Abbild der elektronischen Struktur der Oberfläche.

Informationen über die Bandstruktur bzw. die Zustandsdichte von Festkörpern kann man mit Hilfe von Photoemissionsspektroskopie erhalten. Hierbei werden Elektronen unter Ausnutzung des Photoeffektes in das Quasikontinuum angeregt. Dies geschieht unter Ultrahochvakuum ($p \leq 10^{-8}$ Pa). Man unterscheidet hierbei je nach Energie der Photonen zwischen UPS (“ultraviolet photoemission spectroscopy”) und XPS (“X-ray photoemission spectroscopy”). Für UPS werden Gasentladungslampen als Lichtquelle eingesetzt,

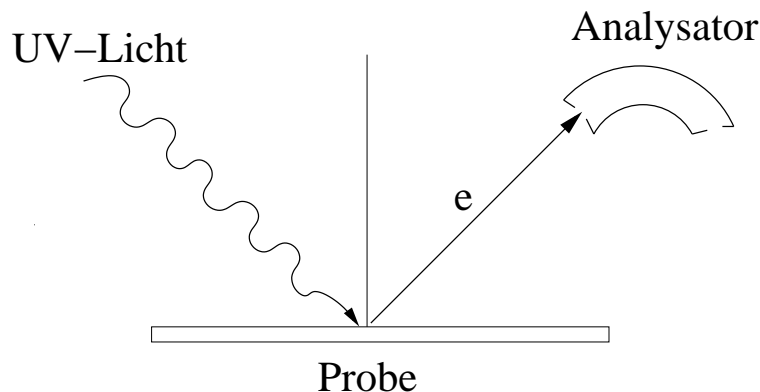


Abbildung 1.1: Einfache Illustration einer Analyse mittels Photoemissionspektroskopie. Das Bild wurde durch eine Figur aus [1] angeregt.

für XPS verwendet man Röntgenröhren oder Synchrotronstrahlung. Zur Untersuchung der Bandstruktur der unbesetzten Zustände bedient man sich des umgekehrten Effekts, d. h. man beschießt den Festkörper mit Elektronen und misst dann die emittierte Strahlung (vergleiche [1]).

Die magnetische Struktur von Festkörpern kann mit Hilfe von Neutronenbeugung bestimmt werden. Hierbei wechselwirkt das magnetische Moment des Neutrons wesentlich mit den Elektronen, welche sich in nicht abgeschlossenen Schalen befinden und daher ein magnetisches Moment verursachen. Ein solches Experiment wurde erstmalig 1949 von Shull und Smart [9] durchgeführt. Bei diesem Experiment konnte die antiferromagnetische Ordnung von MnO nachgewiesen werden [10].

1.2 Grundlagen der Quantenmechanik

“The general theory of quantum mechanics is now almost complete...The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.”

(P. A. M. Dirac)

Anfang des 20. Jahrhunderts gab es zwei wichtige Umbrüche in der Physik. Dies war neben der Relativitätstheorie die Entwicklung der Quantenmechanik, welche das grundlegende Verständnis für Materie auf den Kopf stellte. Experimentell fand man zunächst Effekte wie den Photoeffekt, welche so interpretiert werden konnten, dass sich Wellen wie Teilchen verhalten können. De Broglie [11] sagte in seiner Dissertation dann auch den umgekehrten Effekt vorher, also die Wellennatur von Materie.

Die Quantenmechanik gibt den klassischen Begriff der Trajektorie eines Teilchens auf

und ersetzt diesen durch einen Zustand bzw. eine Wellenfunktion, welche als Wahrscheinlichkeitsamplitude interpretiert wird (siehe beispielsweise [12]). Betrachtet man ein (spinloses) Teilchen, dann hängt die Wellenfunktion nur von dessen Koordinaten \vec{r} und der Zeit t ab. Wir schreiben

$$\Psi_t(\vec{r}, t), \quad (1.1)$$

wobei der Index t darauf verweisen soll, dass wir die Zeitabhängigkeit zunächst explizit betrachten. Die Wellenfunktion soll dabei die komplette Information beinhalten, welche man über das Teilchen gewinnen kann.

Die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion Ψ_t wird durch die Schrödingergleichung

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_t(\vec{r}, t) = H(\vec{r}, \vec{\nabla}, t) \Psi_t(\vec{r}, t) \quad (1.2)$$

beschrieben. $H(\vec{r}, \vec{\nabla}, t)$ ist hierbei der vom Modell abhängige Hamilton-Operator. Die Schrödingergleichung 1.2 selbst kann nicht abgeleitet werden, sondern wird postuliert (siehe beispielsweise [13]). Ist der Hamilton-Operator nicht explizit zeitabhängig, dann führt ein Separationsansatz der Form (siehe z. B. [14])

$$\Psi_t(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r}) e^{-iEt} \quad (1.3)$$

auf die zeitunabhängige Schrödingergleichung, die Eigenwertgleichung

$$H(\vec{r}, \vec{\nabla}) \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}), \quad (1.4)$$

wobei E die Gesamtenergie des Systems angibt.

1922 führten Stern und Gerlach [15] ein berühmt gewordenes Experiment durch. Hierbei wurde ein Strahl von Silberatomen durch ein inhomogenes Magnetfeld gelenkt. Aufgrund des verschwindenden Bahndrehimpulses war erwartet worden, dass sich der Strahl nicht aufspaltet, was allerdings nicht beobachtet wurde. Stattdessen fanden Stern und Gerlach eine Teilung des Strahls in zwei Teilstrahlen [16]. Dieses Ergebnis führte Uhlenbeck und Goudsmit [17] 1925 zu der Erkenntnis, dass Elektronen einen intrinsischen Drehimpuls σ besitzen müssen, welchen wir als Spin bezeichnen. Es genügt also nicht, der Wellenfunktion eines Elektrons nur die Ortsabhängigkeit \vec{r} zuzuordnen. Man fasst Orts- und Spinabhängigkeit üblicherweise zu einem Vektor zusammen und schreibt $\vec{x} = \vec{r}\sigma$.

In der Materialwissenschaft beschäftigen wir uns im Wesentlichen nicht mit einem Eielektronenproblem, sondern mit einem System vieler Elektronen welche sich in einem Potential der Kerne bewegen. Für die Wellenfunktion schreiben wir

$$\Psi(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_N\sigma_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M), \quad (1.5)$$

wobei \vec{R}_J die Position der Atomkerne angibt und Orts- und Spinfreiheitsgrad der Elektronen zu einem Vektor \vec{x}_i zusammengefasst wurde.

Im Folgenden verwenden wir atomare Einheiten, in welchen die Masse, Ladung und Länge jeweils als Vielfache der Masse des Elektrons, der Elementarladung $|e|$ und des

Bohrschen Radius a_0 ausgedrückt werden und man die Energie als Vielfaches eines Hartree's angibt (siehe beispielsweise [18]). Unter Verwendung der atomaren Einheiten kann nun der Hamilton-Operator des Standardmodells eines Festkörpers durch

$$H(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_J\}, \{\vec{\nabla}_i\}, \{\vec{\nabla}_J\}) = -\frac{1}{2} \sum_i \vec{\nabla}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_J \frac{1}{M_J} \vec{\nabla}_J^2 + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i, J} \frac{Z_J}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.6)$$

angegeben werden. Z_I bezeichnet dabei die Kernladungszahl des Kerns der Masse M_I und der Position \vec{R}_I . Das Standardmodell beinhaltet also weder die Beschreibung von magnetischen Feldern noch berücksichtigt es eine genauere Beschreibung des Kerns. Auch relativistische Effekte werden vernachlässigt (siehe z. B. [19]).

Bisher haben wir hier Wellenfunktionen in der Basis von Orts- bzw. Orts- und Spinkoordinaten dargestellt. Es existiert allerdings eine allgemeinere Darstellung, welche basisunabhängig ist. Diese wurde von Dirac eingeführt und wird im Folgenden des Öfteren verwendet werden. Wir werden hierüber nur einige Bemerkungen machen und verweisen für eine ausführlichere Diskussion auf die Literatur der Quantenmechanik wie beispielsweise auf [12], welche für die folgende Darstellung als Grundlage dient.

Wir definieren Ket-Vektoren $|\Psi\rangle$ (kurz Ket), welche quantenmechanische Zustände unabhängig von deren Basis repräsentieren sollen. Des Weiteren seien Bra-Vektoren $\langle\varphi|$ (Bra) erklärt, wobei jedem Ket-Vektor ein Bra-Vektor zugeordnet ist. Ist z eine komplexe Zahl, dann lassen sich Bra und Ket mit dieser wie folgt verknüpfen

$$\begin{aligned} |z\Psi\rangle &= z|\Psi\rangle \\ \langle z\varphi| &= z^*\langle\varphi|. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Es existiere weiterhin ein komplexes Skalarprodukt, ein Bracket, welches folgende Eigenschaften aufweisen soll

$$\begin{aligned} \langle\varphi|\Psi\rangle &= \langle\Psi|\varphi\rangle^* \\ \langle\varphi|(z_1\Psi_1 + z_2\Psi_2)\rangle &= z_1\langle\varphi|\Psi_1\rangle + z_2\langle\varphi|\Psi_2\rangle \\ \langle z_1\varphi_1 + z_2\varphi_2|\Psi\rangle &= z_1^*\langle\varphi_1|\Psi\rangle + z_2^*\langle\varphi_2|\Psi\rangle. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Hierbei sind z_1 bzw. z_2 komplexe Zahlen. Mit Hilfe der Definition des Skalarprodukts lässt sich nun eine Forderung an die quantenmechanische Zustände $|\Psi\rangle$ formulieren. Diese müssen quadratintegrabel sein. Dies bedeutet, dass ihr Skalarprodukt mit sich selbst jeden endlichen Wert annehmen, aber nicht unendlich sein darf, d. h.

$$\langle\Psi|\Psi\rangle < \infty. \quad (1.9)$$

Wir definieren weitere Verknüpfungen, nämlich Operatoren \hat{A} und \hat{A}^\dagger , welche einen Ket $|\Psi_1\rangle$ bzw. einen Bra $\langle\varphi_1|$ auf einen Ket $|\Psi_2\rangle$ bzw. einen Bra $\langle\varphi_2|$ abbilden, d. h.

$$\begin{aligned} |\Psi_2\rangle &= \hat{A}|\Psi_1\rangle \\ \langle\varphi_2| &= \langle\varphi_1|\hat{A}^\dagger. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Gefordert wird nun, dass die Operatoren ähnlich wie das Skalarprodukt lineare Eigenschaften aufweisen müssen d. h. es muss

$$\hat{A}(z_1|\Psi_1\rangle + z_2|\Psi_2\rangle) = z_1\hat{A}|\Psi_1\rangle + z_2\hat{A}|\Psi_2\rangle \quad (1.11)$$

gelten. Wichtig ist, dass zwei solcher Operatoren im Allgemeinfall nicht miteinander vertauschen, d. h. allgemein gilt $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$. In diesem Zusammenhang definieren wir nun allgemein einen Kommutator und einen Antikommutator in der Form

$$[\hat{A}, \hat{B}]_- := \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (1.12)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}]_+ := \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}. \quad (1.13)$$

Diese Kommutatoren werden wir im weiteren Verlauf verwenden.

1.3 Reduzierte Dichtematrizen

Obwohl man mit Hilfe der Born-Oppenheimer-Näherung die Kernkoordinaten \vec{R}_J separieren kann, ist die Wellenfunktion aufgrund der schon für leichtere Atome großen Anzahl von Variablen ein kompliziertes mathematisches Objekt. Die Anzahl der zu berücksichtigenden Variablen skaliert mit der Systemgröße und zwar jeweils um drei Raum- und eine Spinvariable, wenn ein zusätzliches Elektronen beschrieben werden muss. Für die Beschreibung großer Systeme ist daher eine Reduzierung der Anzahl der Variablen erforderlich. Diese Problematik führte zur Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) bzw. der reduzierten Dichtematrixfunktiontheorie (RDMFT). Wir werden hier auf deren Basisgrößen eingehen und beide Theorien in den Kapiteln 1.5 und 1.6 ausführlicher erläutern. Als Grundlage für diese Darstellung reduzierter Dichtematrizen wurde [20] verwendet. Wir geben die dortige Darstellung nur geringfügig verändert wieder.

Sei $\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$ eine antisymmetrische N-Teilchenwellenfunktion. Dann bezeichnen wir

$$\gamma_p(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_p; \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_p) = \binom{N}{p} \int \dots \int d^4x_{p+1} \dots d^4x_N \cdot \gamma_N(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_p, \vec{x}_{p+1} \dots \vec{x}_N; \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_p, \vec{x}_{p+1} \dots \vec{x}_N) \quad (1.14)$$

mit der Definition

$$\gamma_N(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N; \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) := \Psi(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N) \Psi^*(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \quad (1.15)$$

allgemein als reduzierte Dichtematrix der Ordnung p. Es ist zu bemerken, dass die übliche Notation $\int d^4x := \sum_\sigma \int d^3r$ benutzt wird. Später werden wir im Wesentlichen nur die Ein- und Zweiteilchendichtematrizen benötigen. Sie lassen sich explizit durch die Gleichungen

$$\gamma_1(\vec{x}'_1; \vec{x}_1) = N \int \dots \int d^4x_2 \dots d^4x_N \Psi(\vec{x}'_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \quad (1.16)$$

und

$$\gamma_2(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2; \vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int d^4x_3 \dots d^4x_N \Psi(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \quad (1.17)$$

angeben.

γ_1 lässt sich mit Hilfe ihrer Eigenfunktionen, den sogenannten natürlichen Spin-Orbitalen $\varphi_i(\vec{x})$, darstellen. Diese sind über die Eigenwertgleichung

$$\int d^4x \gamma_1(\vec{x}'; \vec{x}) \varphi_i(\vec{x}) = f_i \varphi_i(\vec{x}') \quad (1.18)$$

erklärt. Es gilt

$$\gamma_1(\vec{x}'; \vec{x}) = \sum_i \varphi_i(\vec{x}') f_i \varphi_i^*(\vec{x}). \quad (1.19)$$

Die reduzierten Dichtematrizen γ_p enthalten explizit Spinvariablen, deren Angabe oft nicht erforderlich ist. Wie in [20] definieren wir daher eine weitere Klasse von Dichtematrizen ρ_p (siehe [21]), welche sich aus 1.14 wie folgt errechnen lassen

$$\rho_p(\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_p; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_p) := \sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_p} \gamma_p(\vec{r}'_1 \sigma_1, \dots, \vec{r}'_p \sigma_p; \vec{r}_1 \sigma_1, \dots, \vec{r}_p \sigma_p). \quad (1.20)$$

Wir erhalten so die fundamentale Variable der Dichtefunktionaltheorie die Dichte ρ , gegeben durch

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &:= \rho_1(\vec{r}; \vec{r}) \\ &= N \sum_{\sigma} \int \dots \int d^4x_2 \dots d^4x_N |\Psi(\vec{x}, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2. \end{aligned} \quad (1.21)$$

$\rho(\vec{r})$ hängt im Gegensatz zu der Wellenfunktion nur von drei Koordinaten ab, unabhängig von der Elektronenanzahl.

1.4 Universelles Dichtefunktional

Für das Kapitel 1.5 definieren wir hier als Vorbereitung das universelle Dichtefunktional $F^\nu[\rho]$. Für dessen Darstellung wurde [20] als Quelle verwendet. Eine vergleichbare Darstellung findet man in anderen Lehrbüchern über Dichtefunktionaltheorie wie beispielsweise in [22]. Das universelle Dichtefunktional ist gegeben durch

$$\begin{aligned} F^\nu[\rho] &:= \min_{\Psi_\nu} \left(\langle \Psi_\nu | \hat{T} + \nu \hat{W} | \Psi_\nu \rangle - \int d^3r h_\nu(\vec{r}) (\langle \Psi_\nu | \hat{\rho} | \Psi_\nu \rangle - \rho(\vec{r})) - \lambda_\nu (\langle \Psi_\nu | \Psi_\nu \rangle - 1) \right) \\ &:= \min_{\Psi_\nu \rightarrow \rho} \langle \Psi_\nu | \hat{T} + \nu \hat{W} | \Psi_\nu \rangle. \end{aligned} \quad (1.22)$$

Hierbei ist \hat{T} der Operator der kinetischen Energie, \hat{W} der Operator der Wechselwirkung und ν ein Parameter, welcher zwischen $\nu = 0$, dem nichtwechselwirkenden Grenzfall und $\nu = 1$, dem Grenzfall voller Wechselwirkung variiert werden kann. Neben $F^\nu[\rho]$ selbst haben wir des Weiteren die Kurznotation $\min_{\Psi_\nu \rightarrow \rho}$ eingeführt. $h_\nu(\vec{r})$ bzw. λ_ν fixieren dabei die Dichte bzw. die Norm und der Dichteoperator $\hat{\rho}$ ist durch die Gleichung

$$\hat{\rho} := \int d^4x_1 \dots \int d^4x_N |\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N\rangle \left(\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right) \langle \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N| \quad (1.23)$$

erklärt.

Das universelle Dichtefunktional hängt nur von der kinetischen Energie und der Wechselwirkung ab, ist also nicht von dem externen Potential abhängig. Mit diesem Funktional lässt sich die Gesamtenergie E des voll wechselwirkenden Systems in der Form

$$E[\rho] = F^1[\rho] + \int d^3r \rho(\vec{r}) V^{ext}(\vec{r}) \quad (1.24)$$

angeben.

1.5 Dichtefunktionaltheorie

Für diese Darstellung der Dichtefunktionaltheorie wurde [20] als Basis verwendet.

Die Dichtefunktionaltheorie ist eine Theorie des elektronischen Grundzustandes. Sie ist im Gegensatz zu verschiedenen traditionellen quantenchemischen Methoden wie zum Beispiel Hartree-Fock (HF) eine im Prinzip exakte Theorie. Ihre Ursprünge hat sie, allerdings noch ohne theoretische Grundlage, im Jahre 1927 durch Arbeiten von Thomas und Fermi (TF) [23, 24]. Ihr theoretisches Fundament erhielt sie dann im Jahre 1964 durch zwei Theoreme von Hohenberg und Kohn [25]. Auf diese wird im Folgenden noch näher eingegangen. Kohns Pionierarbeiten bei der Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie wurden 1998 mit dem Nobelpreis für Chemie gewürdigt.

Traditionelle quantenchemische Methoden sind für Systeme mit einigen wenigen Atomen noch wesentlich genauer als DFT. Ist hingegen die Anzahl der Atome größer und eine etwas geringere Genauigkeit notwendig, dann ist DFT eine sehr gute Wahl zur Beschreibung solcher Systeme. Ein wesentlicher Grund dafür ist, dass die Rechenzeit für traditionelle Methoden exponentiell mit der Anzahl der Atome N_{at} wächst, während sich diese für DFT wie N_{at}^2 oder N_{at}^3 verhält [26].

Die fundamentale Variable der Dichtefunktionaltheorie ist die Dichte ρ , welche durch die Gleichung 1.21 definiert wurde. Das erste der beiden Theoreme von Hohenberg und Kohn besagt, dass diese Dichte ρ das externe Potential bis auf eine additive Konstante eindeutig bestimmt. Die wesentliche Folgerung daraus ist, dass alle Grundzustandseigenschaften ein eindeutiges Funktional von ρ sind. Da durch ρ die Elektronenanzahl festgelegt ist (es gilt $\int d^3r \rho(\vec{r}) = N$), liegt somit \hat{H} fest und damit auch die Grundzustandswellenfunktion Ψ_0 , aus welcher alle möglichen Grundzustandseigenschaften des Systems bestimmt werden können.

Das zweite Theorem beinhaltet das Variationsprinzip. Es besagt, dass für jede gegebene Dichte ρ mit der Zwangsbedingung $\int d^3r \rho(\vec{r}) = N$ gelten muss

$$E[\rho_0(\vec{r})] \leq E[\rho(\vec{r})]. \quad (1.25)$$

Hierbei ist E die Gesamtenergie und ρ_0 die Dichte des Grundzustandes.

Der ursprüngliche Beweis von Hohenberg und Kohn beinhaltetete noch die Beschränkung auf nicht entartete Zustände. Diese Schwierigkeit wird durch die alternative Formulierung des Beweises von Levy [27] aufgehoben. Die Idee ist, den Minimierungsprozess $E_0 = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ wie folgt durchzuführen

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \min_{\rho} \left(F^1[\rho(\vec{r})] + \int d^3r V^{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \right). \end{aligned}$$

F^1 ist hierbei das universelle Dichtefunktional, welches wir durch die Gleichung 1.22 definiert haben.

1965 entwickelten Kohn und Sham [28] auf Grundlage der Hohenberg-Kohn Theoreme einen Formalismus, der es erlaubte, über die eher grobe Approximation von Thomas und Fermi hinauszugehen. Thomas und Fermi hatten für eine Approximation der Wechselwirkungsenergie die klassische Gleichung der Form

$$W_H[\rho] := \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.26)$$

verwendet, welche als Hartree-Energie bezeichnet wird und für die kinetische Energie des voll wechselwirkenden Systems ein direktes, approximatives Funktional der Dichte vorgeschlagen. Da die kinetische Energie der Elektronen allerdings einen wesentlichen Beitrag zur Gesamtenergie liefert, muss diese relativ genau beschrieben werden. Daher wählten Kohn und Sham nun unter Zuhilfenahme von Einteilchenwellenfunktionen einen indirekten Ansatz zur deren Beschreibung und diese Vorgehensweise machte die Dichtefunktionaltheorie zu einem praktisch anwendbaren Werkzeug.

Die prinzipielle Idee der KS-Methode ist die Abbildung des wechselwirkenden Elektronensystems im Potential der Kerne auf ein System nichtwechselwirkender Elektronen in einem effektiven Potential. Dadurch kann man ausnutzen, dass sich sowohl der Ausdruck der kinetischen Energie T als auch der der Dichte ρ für ein nichtwechselwirkendes System wesentlich vereinfacht. Für diesen Fall sind nämlich die Besetzungszahlen des Satzes von Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_i(\vec{r})$ genau 1 oder 0 und es gilt

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.27)$$

$$T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int d^3r \varphi_i^*(\vec{r}) \vec{\nabla}^2 \varphi_i(\vec{r}). \quad (1.28)$$

Wir stellen nun einen Teil der Gesamtenergie des voll-wechselwirkenden Systems mit Hilfe von der kinetischen Energie T_0 , der Hartree Energie W_H und $\int d^3r \rho(\vec{r}) V^{ext}(\vec{r})$

dar. Den fehlenden Betrag beschreiben wir mit Hilfe der sogenannten Austausch- und Korrelationsenergie, welche wir mit E_{xc} bezeichnen. Diese enthält sowohl die Differenz der kinetischen Energie des wechselwirkenden und nichtwechselwirkenden Systems als auch die nichtklassische potentielle Energie der Elektron-Elektron Wechselwirkung, d. h.

$$E_{xc}[\rho] := F^1[\rho] - T_0[\rho] - W_H[\rho]. \quad (1.29)$$

Hierzu sei angemerkt, dass die exakte Form von E_{xc} ist unbekannt ist und für diese Größe Näherungen gemacht werden müssen. Wäre der exakte Ausdruck von E_{xc} bekannt, würde man mit dem Kohn-Sham Formalismus die Grundzustandsenergie durch

$$E_{KS}[\rho] = T_0[\rho] + W_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int d^3r \rho(\vec{r}) V^{ext}(\vec{r}). \quad (1.30)$$

erhalten. Minimiert man die E_{KS} unter den Zwangsbedingungen der Orthogonalität der Wellenfunktionen φ_i , dann lässt sich der folgenden Satz von Differentialgleichungen, die KS-Gleichungen ableiten

$$\left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 + \underbrace{V^{ext}(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}}_{V^{eff}(\vec{r})} - \varepsilon_i \right) \varphi_i(\vec{r}) = 0. \quad (1.31)$$

Diese sind aufgrund der Tatsache, dass das effektive Potential V^{eff} von der Dichte abhängig ist, ähnlich wie die HF-Gleichungen selbstkonsistent zu lösen.

An dieser Stelle seien noch zwei Bemerkungen gemacht. Angemerkt sei, dass man in Textbüchern oft auf das Austausch- und Korrelationspotential $V^{xc}(\vec{r})$ und das Hartree-Potential $V^H(\vec{r})$ stößt, welche man einfach durch

$$V^{xc}(\vec{r}) := \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.32)$$

$$V^H(\vec{r}) := \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.33)$$

definiert. Zum Zweiten haben wir in 1.31 nur die spinunabhängigen KS-Gleichungen vorgestellt. Im spinabhängigen Fall sind natürlich sowohl V^{eff} , ε_i als auch φ_i vom Spin abhängig.

Die KS-Eigenwerte ε_i haben streng genommen keine physikalische Bedeutung mit Ausnahme des höchstbesetzten Zustandes, welcher zu der negativen Ionisierungsenergie des Systems äquivalent ist [29]. Sie werden allerdings oft als Quasiteilchenenergien interpretiert, welche man mit Photoemissionsspektroskopie messen kann. Die Übereinstimmung ist für sp-Systeme oft ziemlich gut, für 3d und 4f Systeme gilt dies allerdings nicht [30]. Hierzu sei auch noch auf Kapitel 2 verwiesen.

1.5.1 Austausch- und Korrelationsenergie E_{xc}

Sei $\rho_2(\vec{r}_1', \vec{r}_2'; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ die Zweiteilchendichtematrix (vergleiche Definition 1.20). Wir definieren nun ähnlich zu ρ (Gleichung 1.21) die Zweiteilchendichte durch

$$\begin{aligned} \rho_2(\vec{r}, \vec{r}') &:= \rho_2(\vec{r}, \vec{r}'; \vec{r}, \vec{r}') \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \int \cdots \int d^3x_3 \cdots d^3x_N |\Psi(\vec{x}, \vec{x}', \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N)|^2. \end{aligned} \quad (1.34)$$

Mit Hilfe von 1.34 lässt sich die Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie W dann wie folgt schreiben:

$$W = \int \int d^3r d^3r' \frac{\rho_2(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (1.35)$$

Es ist nun üblich (vergleiche z. B. [20]), ρ und ρ_2 unter Einführung der sogenannten Paar-Korrelationsfunktion h bzw. des Austausch- und Korrelationsloches ρ_{xc} miteinander in Beziehung zu setzen:

$$\begin{aligned} \rho_2(\vec{r}, \vec{r}') &= \frac{1}{2} \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') (1 + h(\vec{r}, \vec{r}')) \\ &= \frac{1}{2} \rho(\vec{r}) (\rho(\vec{r}') + \rho_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')). \end{aligned} \quad (1.36)$$

Dies hat den Vorteil, dass aus der obigen exakten Beziehung für W der Hartree-Term W_H abgespalten werden kann

$$W = \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r}) \rho_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (1.37)$$

Der zweite Term der obigen Gleichung resultiert aus der Tatsache, dass sich Elektronen gegenseitig abschirmen. Zum einen aufgrund der klassischen Coulomb-Wechselwirkung, zum anderen aufgrund des Pauli-Prinzips. Daher kann das Austausch- und Korrelationsloch auch formal in ein Coulomb- und ein Fermiloch geteilt werden, wobei allerdings nur die Superposition von beiden physikalische Relevanz hat [18].

Erwähnt seien hier noch die Eigenschaften des Austausch- und Korrelationsloches (vergleiche [18]):

- Es verschwindet für große Distanzen zwischen den Elektronen
- Es enthält die Ladung eines Elektrons, d. h. $\int d^3r' \rho_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') = -1$ für alle \vec{r}
- Im Grenzfall $|\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow 0$ gilt aufgrund des Pauli Prinzips

$$\begin{aligned} \lim_{|\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow 0} \rho_2(\vec{r}, \vec{r}') &= \lim_{|\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow 0} \frac{1}{2} \rho(\vec{r}) (\rho(\vec{r}') + \rho_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')) \\ &= 0 \\ &\Rightarrow \rho_{xc}(\vec{r}, \vec{r}) = -\rho(\vec{r}). \end{aligned}$$

Im Unterschied zu W enthält die in Gleichung 1.29 definierte Austausch- und Korrelationsenergie neben der nichtklassischen Coulomb-Wechselwirkung auch noch einen Anteil kinetischer Energie. Über diesen Anteil lassen sich nur bedingt gute Näherungen machen. Harris und Jones [31] gelang es 1974 mit Hilfe der sogenannten “adiabatic-connection” Methode einen Ausdruck für E_{xc} zu finden, welcher die kinetische Energie nicht mehr explizit enthielt, sondern nur noch die oben eingeführten Größen h bzw. ρ_{xc} . Für deren Beschreibung folgen wir der Herleitung in [20]. Hierzu versehen wir den Wechselwirkungsterm zunächst mit einem Parameter ν . ν soll dabei zwischen $\nu = 0$, dem nichtwechselwirkenden Grenzfall und $\nu = 1$, dem wechselwirkenden Grenzfall variiert werden können (siehe dazu auch Kapitel 1.4). Betrachtet man nun das Funktional $F^\nu[\rho]$ (Gleichung 1.22) und den Ausdruck

$$\int_0^1 d\nu \frac{dF^\nu[\rho]}{d\nu} = F^1[\rho] - F^0[\rho] = F^1[\rho] - T_0[\rho], \quad (1.38)$$

dann sieht man durch Einsetzen von 1.38 in 1.29, dass die Austausch und Korrelationsenergie in der Form

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 d\nu \frac{dF^\nu[\rho]}{d\nu} - W_H[\rho]$$

geschrieben werden kann. Wendet man nun das Hellman-Feynman Theorem auf $F^\nu[\rho]$ an, dann erhält man als Ergebnis die einfache Aussage, dass

$$\frac{dF^\nu[\rho]}{d\nu} = \langle \Psi_\nu | \hat{W} | \Psi_\nu \rangle$$

gültig ist. Damit ergibt sich für E_{xc} :

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= \int_0^1 d\nu \langle \Psi_\nu | \hat{W} | \Psi_\nu \rangle - W_H[\rho] \\ &= \int \int d^3r d^3r' \int_0^1 d\nu \frac{\rho_2^\nu(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ &= \int \int d^3r d^3r' \int_0^1 d\nu \frac{\frac{1}{2}\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')(1 + h_\nu(\vec{r}, \vec{r}'))}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ &= \frac{1}{2} \int d^3r \rho(\vec{r}) \int d^3r' \int_0^1 d\nu \frac{\rho_{xc}^\nu(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \end{aligned} \quad (1.39)$$

Hierbei haben wir $\rho_2^\nu(\vec{r}, \vec{r}')$ in Analogie zu Gleichung 1.36 umgeschrieben.

Gleichung 1.39 kann zur Konstruktion eines Austausch- und Korrelationsfunktionals herangezogen werden. Hier sei dazu auf die Konstruktion von Hybridfunktionalen verwiesen, auf welche in Kapitel 3 näher eingegangen wird.

1.5.2 LDA- und GGA-Approximation

Die gängigen Approximationen für die Austausch- und Korrelationsenergie E_{xc} sind die lokale Dichtenäherung (“local-density approximation” [LDA]) und die erweiterte Gradienten-Näherung (“generalized-gradient approximation” [GGA]). Auf diese soll hier noch etwas ausführlicher eingegangen werden. Für die Darstellung wurde [20], [19] und [28] als Quelle verwendet.

Die LDA-Approximation ist eine der einfachsten Näherungen, welche man über E_{xc} machen kann. Man findet sie erstmals im Originalpaper von Kohn und Sham des Jahres 1965 [28]. Prinzipielle Idee ist, dass sich Festkörper oft zum homogenen Elektronengas ähnlich verhalten. Im Grenzfall von diesem ist nun bekannt, dass sich Austausch- und Korrelationseffekte lokal verhalten [19], was eine lokale Näherung auch für den Festkörper motiviert.

Im Rahmen der LDA schreibt man die Austausch- und Korrelationsenergie in der Form

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3r \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho). \quad (1.40)$$

$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho)$ bezeichnet dabei die Austausch- und Korrelationsenergie pro Teilchen des Elektronengases. Diese lässt sich als Superposition eines Austausch- und Korrelationsanteils schreiben, d. h.

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho). \quad (1.41)$$

Für $\varepsilon_x^{LDA}(\rho)$ lässt sich nun ein von Dirac abgeleiteter Ausdruck der Form $\varepsilon_x^{LDA}(\rho) = -C_x \rho(\vec{r})^{1/3}$ verwenden. ε_c^{LDA} kann man hingegen mit Hilfe von Monte-Carlo Rechnungen [32] gut approximieren [20].

GGA bezieht im Gegensatz zu LDA den Gradienten der Dichte explizit mit ein. Man schreibt üblicherweise (siehe beispielsweise [19])

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[\rho] &= \int d^3r \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, |\vec{\nabla}\rho|, \dots) \\ &:= \int d^3r \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{LDA} F_{xc}(\rho, |\vec{\nabla}\rho|, \dots), \end{aligned} \quad (1.42)$$

wobei die explizite Form von F_{xc} unbekannt ist. Hierzu sei angemerkt, dass F_{xc} zwar unbekannt ist, aber eine Reihe von notwendigen Bedingungen erfüllen muss (siehe hierzu [33]). Da diese Bedingungen nicht alle Freiheitsgrade abdecken, existieren mehrere GGA-Funktionale. Manche werden mittels experimenteller Daten gewonnen, andere greifen nicht auf Experimente zurück (“first-principle” GGA). Ein Beispiel für den letztgenannten Fall ist das nach den Autoren Perdew, Burke und Ernzerhof benannte PBE Funktional [33], welches uns in Kapitel 3 noch begegnen wird.

Als LDA noch die einzige Approximation für E_{xc} war, wurde Dichtefunktionaltheorie im Wesentlichen nur von Festkörperphysikern verwendet. Dies änderte sich mit dem Aufkommen der GGA-Funktionale. Aufgrund der besseren Beschreibung von Molekülen wurde DFT nun auch für Quantenchemiker interessant [18].

1.6 Reduzierte Dichtematrixfunktionaltheorie

Nach dem Theorem von Hohenberg und Kohn sind alle Grundzustandseigenschaften ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte. Gilbert gelang es 1975, diese Aussage auf reduzierte Dichtematrizen zu verallgemeinern [34]. Sein Theorem bildet die Grundlage der reduzierten Dichtematrixfunktionaltheorie (RDMFT). Im Unterschied zur DFT erhält man in deren Rahmen einen exakten Ausdruck für die kinetische Energie des Vielteilchensystems, d. h. nur ein kleiner, nicht Hartree-Fock ähnlicher Term der Elektron-Elektronwechselwirkung ist zu approximieren [35].

Reduzierte Dichtematrizen haben wir bereits in Abschnitt 1.3 diskutiert. Wichtig ist nun, dass man die Grundzustandsenergie eines N-Elektronensystems exakt als Funktional der Zweiteilchendichtematrix γ_2 (für die Definition von γ_p vergleiche 1.14) ausdrücken kann. Es gilt nämlich

$$E_0 = \int d^4x \lim_{\vec{x}' \rightarrow \vec{x}} \left(\left[-\frac{\vec{\nabla}^2}{2} + V^{ext}(\vec{x}; \vec{x}') \right] \gamma_1(\vec{x}; \vec{x}') \right) + \int d^4x \int d^4x' \frac{\gamma_2(\vec{x}, \vec{x}'; \vec{x}, \vec{x}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.43)$$

Die obige Bemerkung folgt, da γ_1 aus γ_2 berechnet werden kann.

Im Gegensatz zur Dichtefunktionaltheorie ist die fundamentale Variable in der RDMFT die Einteilchendichtematrix γ_1 . Es stellt sich nun die Frage, warum in der Dichtematrixfunktionaltheorie nicht γ_2 als fundamentale Variable verwendet wird, da man die Grundzustandsenergie doch mittels γ_2 exakt ausdrücken kann. Die Antwort auf diese Frage liefert das Problem der N-Repräsentabilität. Die Fragestellung ist, welche Bedingungen man an γ_2 stellen muss, damit diese mittels eines Ensembles aus antisymmetrischen N-Teilchenwellenfunktionen dargestellt werden kann. Hierzu sind zwar notwendige, allerdings nicht hinreichende Bedingungen bekannt [36, 37].

1963 löste Coleman [38] das Problem der N-repräsentabilität für Einteilchendichtematrizen γ_1 womit klar ist, warum die Einteilchendichtematrix für den Minimierungsprozess verwendet wird. Nach Gleichung 1.19 kann die Einteilchendichtematrix mittels ihrer Eigenfunktionen den natürlichen Orbitalen $\varphi_i(\vec{x})$ und ihren Eigenwerten f_i dargestellt werden. Notwendig und auch hinreichende Bedingungen für eine N-repräsentable Dichtematrix sind nun

$$0 \leq f_i \leq 1 \quad (1.44)$$

$$\sum_i f_i = N. \quad (1.45)$$

1.7 Car-Parrinello Molekulardynamik

Die Car-Parrinello (CP) Methode [39] ist heute eine sehr weit verbreitete Methode zur Durchführung von ab-initio Molekulardynamiksimulationsrechnungen. Der Grund dafür ist ihre Effizienz. Neben ihr unterscheidet man noch zwischen der Methode von Ehrenfest und der Born-Oppenheimer-Molekulardynamik, wobei wir hier nur kurz auf die Letztergenannte etwas näher eingehen. Für die Darstellung greifen wir auf Argumente aus [40]

und dem Artikel von Marx und Hutter [41] zurück.

Die prinzipielle Idee der Born-Oppenheimer-Molekulardynamik ist die Ausnutzung des großen Massenunterschiedes von Atomkernen und Elektronen. Daraus ergibt sich nämlich, dass die Elektronen der wesentlich langsameren Kernbewegung praktisch instantan folgen können bzw. dass die Kernbewegung vernachlässigbar klein ist, wenn sich die Elektronen der Kernbewegung anpassen. Dieses Argument rechtfertigt den Separationsansatz von Born und Oppenheimer und führt auf eine klassische Bewegungsgleichung für die Kerne der Form

$$M_K \ddot{\vec{R}}_K = -\vec{\nabla}_{\vec{R}_K} \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}^{ext} + \hat{W}^e + \hat{W}^K | \Psi_0 \rangle. \quad (1.46)$$

Bei der Born-Oppenheimer-Methode wird also für eine fixe Kernkonfiguration die zeitunabhängige Schrödingergleichung für die Elektronen gelöst. Daraus ergeben sich dann die Kräfte auf die Kerne. Zwar kann bei diesem Verfahren der Zeitschritt verhältnismäßig groß gewählt werden, ein wesentlicher Nachteil ist allerdings, dass man für jeden Zeitschritt die Elektronen ins Minimum bringen muss.

Im Gegensatz zu der Methode von Born und Oppenheimer, bei welcher man die Probleme “elektronische Struktur” und “Kernbewegung” als separat ansehen kann, behandeln Car und Parrinello diese als ein zusammenhängendes Problem, d. h. die Minimierung der Wellenfunktion wird während der Optimierung der Kernpositionen durchgeführt. Dies gelingt durch Einführung einer fiktiven kinetischen Energie der Wellenfunktion. Eine geringe fiktive kinetische Energie (“cold electrons”) bedeutet hierbei, dass sich das System in der Nähe der Born-Oppenheimer Oberfläche befindet. Bei der Durchführung der Simulation muss das System dann nur so gesteuert werden, dass die Elektronen auch in der Nähe der Born-Oppenheimer Oberfläche verweilen. Dies gelingt, wenn sich das Frequenzspektrum von Kernen und Elektronen nicht wesentlich überlagert.

1.8 PAW-Methode

Die von Peter Blöchl entwickelte PAW-Methode (“projektor augmented wave method”) [42] ist eine Elektronenstrukturmethode für effiziente ab-initio Molekulardynamiksimulationen. Sie vereinigt Ideen der “erweiterten Wellen” Methoden (“augmented wave methods”) und der Pseudopotentialmethoden in einem Formalismus und ist heute weit verbreitet. Eine Übersicht über die PAW-Methode findet man in dem Artikel von Blöchl, Först und Schimpl [43], welcher für die nachfolgende Darstellung als Grundlage dient. Motivieren lässt sich PAW durch das unterschiedliche Verhalten der Wellenfunktion Ψ in der Bindungsregion und in der Nähe der Atomkerne. Während die Wellenfunktion in der Bindungsregion relativ glatt und stark von der Umgebung abhängig ist, oszilliert sie in Kernnähe und reagiert kaum auf eine Veränderung der Umgebung. Dementsprechend ist für die Darstellung von Ψ in Kernnähe ein kleiner Basissatz notwendig, während man für die Bindungsregion eine fast komplette Basis benötigt. Dieses Problem wird von “erweiterten Wellen” Methoden dadurch gelöst, dass man die Wellenfunktion aus unterschiedlichen Funktionen zusammensetzt. Dies sind Partialwellen für die Beschreibung der atomaren Region und für die Bindungsregion werden sogenannte Umhüllungsfun-

tionen wie ebene Wellen (man spricht dann von der “linear augmented plane wave” bzw. der LAPW-Methode) oder Hankel Funktionen (“linear muffin-tin orbital” bzw. LMTO-Methode) verwendet. Hierbei ist darauf zu achten, dass die resultierende Funktion sowohl kontinuierlich wie auch differenzierbar ist.

Bei Pseudopotentialen ersetzt man die Kernelektronen hingegen durch ein effektives Potential wodurch die starken Oszillationen der Wellenfunktion in Kernnähe vermieden werden und man dementsprechend mit ebenen Wellen arbeiten kann. Im Gegensatz zu “erweiterten Wellen” Methoden geht durch diese Prozedur allerdings die komplette Information der Rumpfelektronen verloren.

Die PAW-Methode löst diese Schwierigkeit mit Hilfe einer Transformation auf sehr elegante Weise [19], wodurch die Information der Rumpfelektronen ebenfalls erhalten werden kann. Sei dazu φ_i eine Einteilchenwellenfunktion und sei weiterhin $\tilde{\varphi}_i$ eine Hilfswellenfunktion, welche mit der Transformation

$$|\varphi_i\rangle = \hat{T}|\tilde{\varphi}_i\rangle \quad (1.47)$$

in einander umgerechnet werden können. Nun nimmt man an, dass sich sowohl φ_i als auch $\tilde{\varphi}_i$ innerhalb der atomaren Region mit Hilfe von Projektorfunktionen \tilde{p}_Λ wie folgt entwickeln lassen:

$$|\varphi_i\rangle = \sum_{\Lambda} |\phi_\Lambda\rangle \langle \tilde{p}_\Lambda | \tilde{\varphi}_i \rangle \quad (1.48)$$

$$|\tilde{\varphi}_i\rangle = \sum_{\Lambda} |\tilde{\phi}_\Lambda\rangle \langle \tilde{p}_\Lambda | \tilde{\varphi}_i \rangle. \quad (1.49)$$

ϕ_Λ sind Partialwellen und $\tilde{\phi}_\Lambda$ deren zugehörige Hilfsfunktionen. Man fordert, dass beide Funktionen außerhalb der atomaren Region übereinstimmen. Damit lässt sich zeigen, dass sich der Transformationsoperator \hat{T} wie folgt schreiben lässt:

$$\hat{T} = \hat{1} + \sum_{\Lambda} \left(|\phi_\Lambda\rangle - |\tilde{\phi}_\Lambda\rangle \right) \langle \tilde{p}_\Lambda|. \quad (1.50)$$

Setzt man den Transformationsoperator in 1.47 ein, dann erkennt man, dass sich φ_i und $\tilde{\varphi}_i$ nur innerhalb der atomaren Region unterscheiden, da $\phi_\Lambda = \tilde{\phi}_\Lambda$ außerhalb der atomaren Region gültig ist. An dieser Stelle sei auch auf die Abbildung 1.2 verwiesen, wo man eine Darstellung der Hilfswellenfunktionen $\tilde{\varphi}_i$ an einem Beispiel findet. Man erkennt, dass $\tilde{\varphi}_i$ im Gegensatz zu φ_i in Kernnähe nicht oszilliert, des Weiteren, dass $\tilde{\varphi}_i$ und φ_i in der Bindungsregion übereinstimmen.

In den letzten Jahren gab es einige wesentliche Erweiterungen der PAW-Methode. Neben der Kombination mit GW [44] wurde zur Beschreibung stark korrelierter Materialien (siehe auch Kapitel 2) im Jahr 2000 auch LDA+U [45] bzw. kürzlich DMFT [46] in PAW implementiert. Auf die Implementierung eines lokalen Hybridfunktionals gehen wir in Kapitel 3 noch genauer ein.

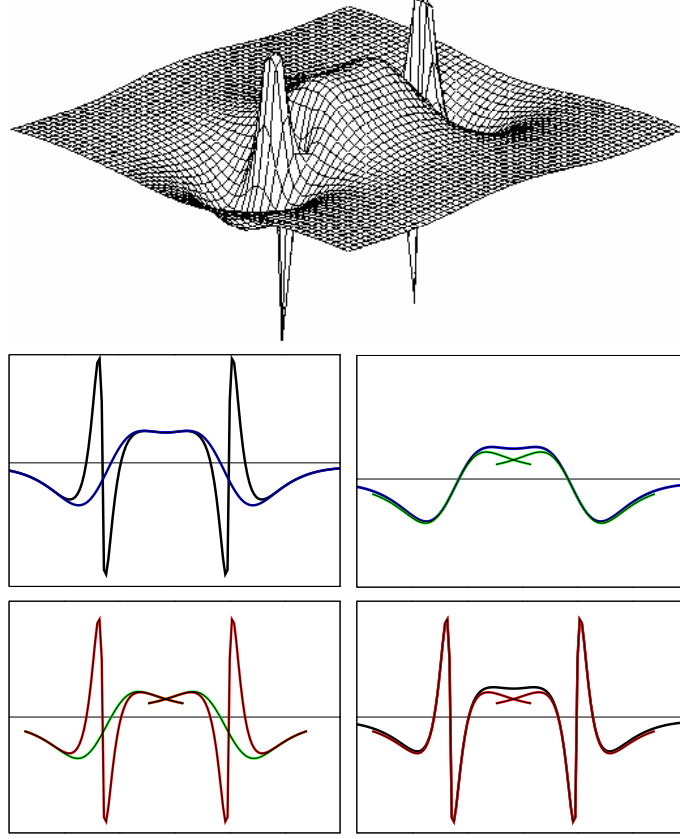


Abbildung 1.2: Illustration von Wellenfunktionen der PAW-Methode am Beispiel des bindenden $p - \sigma$ Orbitals von Cl_2 . Oben links: Wellenfunktion φ_i (schwarz) und deren zugehörige Hilfswellenfunktion $\tilde{\varphi}_i$ (blau). Oben rechts: Entwicklung der Hilfswellenfunktion $\tilde{\varphi}_i$ (blau) mit Hilfe von Hilfspartialwellen $\tilde{\phi}_\Lambda$ (grün). Unteres Bild links: Näherung von φ_i (rot) bzw. $\tilde{\varphi}_i$ (grün) mittels Partialwellen. Unteres Bild rechts: Wellenfunktion φ_i (schwarz) im Vergleich mit der entsprechenden Entwicklung in Partialwellen (rot). Das Bild wurde aus [43] mit der Genehmigung von Peter Blöchl übernommen.

2 Stark korrelierte Materialien

Korrelationen: “In der Physik wird im allgemeinen dann von Korrelation gesprochen, wenn der Mittelwert eines Produkts von Größen nicht dem Produkt der Mittelwerte der Einzelgrößen entspricht.” [47]

Das Verständnis von stark korrelierten Materialien ist sowohl aus theoretischer sowie aus technologischer Sicht von Interesse. Diese Klasse von Materialien zeigt nämlich eine Vielzahl von physikalischen Eigenschaften wie Metall-Isolatorübergänge, Hochtemperatursupraleitfähigkeit oder auch kolossaler Magnetwiderstand, welche zur Entwicklung von elektronischen Bauelementen wie Schaltern oder Sensoren eingesetzt werden können [47, 48].

2.1 Überblick

Für diesen Überblick wurden [2] und [49] als Anregung herangezogen.

Die Beschreibung von stark korrelierten Materialien hat ihren Ursprung im Jahre 1937. Experimente von de Boer und Verwey [50] zeigten, dass bestimmte Übergangsmetalloxide mit teilweise gefüllten Elektronenschalen Isolatoren sind. Dies steht im Widerspruch zur Bändertheorie und führte zu einer Reihe von Arbeiten, welche im Folgenden kurz diskutiert werden.

Mott und Peierls [51] führten das isolierende Verhalten auf die Elektron-Elektron Wechselwirkung zurück. Aufbauend darauf studierte Mott den Übergang zwischen Metall und Isolator [52]. Nach Mott führt eine starke on-site Coulomb-Wechselwirkung U zu einer Teilung des Bandes, wobei das eine von Elektronen gebildet wird, die einen leeren Platz besetzen und das zweite von Elektronen, welche einen bereits mit einem Elektron besetzten Platz einnehmen. Das Hubbard-Modell, welches 1963 unabhängig von Hubbard, Kanamori und Gutzwiller [53–55] vorgeschlagen wurde, ist hierzu ein einfaches Modellsystem.

Materialien, die aufgrund der starken Elektron-Elektron Wechselwirkung isolatorisches Verhalten zeigen werden Mott-Isolatoren genannt. Sie können nach Zaanen, Sawatzky und Allen [56] entweder als Mott-Hubbard oder als Ladungstransfer-Isolator klassifiziert werden.

Die LDA Näherung liefert für eine Vielzahl von Systemen recht gute Resultate zur Beschreibung des Grundzustandes. Allerdings unterschätzt LDA gewöhnlich Bandlücken von Halbleitern und Isolatoren um 30 bis 100 Prozent und beschreibt sogar den magnetischen Grundzustand für bestimmte Systeme inkorrekt. Dieses Defizit wird für stark korrelierte Materialien am deutlichsten. Es wurde von Terakura et. al. [57] im Jahre 1984 für Übergangsmetallmonoxide untersucht.

Die Unterschätzung der Bandlücke durch LDA lässt sich auf die fehlende Diskontinuität des Austausch- und Korrelationspotentials zurückführen (“derivative discontinuity problem”) [58]. Man kann zeigen, dass sich die Bandlücke aus dem Kohn-Sham (KS) Gap und dieser Diskontinuität zusammensetzt [59–61], d. h.

$$\Delta = \Delta_{KS} + \lim_{a \rightarrow 0} \left(\frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} |_{N+a} - \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} |_{N-a} \right) := \Delta_{KS} + \Delta_{xc}. \quad (2.1)$$

Wie eine Modellrechnung zeigt, ist Δ_{xc} für den Grundzustand eines Mott-Insulators signifikant groß, für einen Halbleiter hingegen relativ klein [62]. Hierzu sei auch noch auf das Kapitel 2.2 verwiesen.

Die durch die nichtkorrelierten Elektronen abgeschirmte on-site Coulomb-Wechselwirkung U ist für die elektronische Struktur eines stark korrelierten Systems wesentlich. Obwohl der Wert von U mit LDA recht gut bestimmt werden kann [63, 64], ist LDA nicht in der Lage, die Teilung des Bandes in ein oberes und unteres Hubbard-Band zu beschreiben. Der Grund dafür ist die Tatsache, dass LDA für besetzte und für unbesetzte Orbitale fälschlicherweise das gleiche lokale Potential annimmt. Für das nichtlokale Hartree-Fock Potential gilt dies hingegen nicht [30].

Um die Probleme von LDA bezüglich starker Korrelation zu beheben, wurden in der Vergangenheit unterschiedliche Strategien entwickelt, auf die im Folgenden kurz eingegangen werden soll. Ein bekanntes Problem von LDA ist, dass diese Näherung nicht selbstwechselwirkungsfrei ist. Aus diesem Grunde schlugen Perdew und Zunger [65] 1981 eine Selbstwechselwirkungskorrektur zu DFT vor, die mit dem Kürzel SIC (“self interaction correction”) bezeichnet wird. Svane und Gunnarson [66] konnten 1990 zeigen, dass LSD+SIC die Übergangsmetallmonooxide MnO, FeO, CoO, NiO und CuO korrekt als Isolatoren beschreibt und VO ebenfalls korrekt als Metall.

Eine andere Strategie, um über LDA hinauszugehen, verfolgt die GW Methode [67]. Bei dieser Methode kombiniert man die Kohn-Sham Gleichungen mit einer Selbstenergie-Korrektur. LDA+GW liefert im Vergleich zu LDA wesentlich bessere Bandlücken für eine Vielzahl von Halbleitern und Isolatoren. Auch auf NiO und MnO wurde GW 1995 recht erfolgreich angewandt [68, 69].

1991 veröffentlichten Anisimov et. al. die LDA+U Methode [3]. Wie bei dem Modell von Anderson [70] separiert man die Elektronen in lokalisierte und nichtlokalisierte. Die lokalisierten Elektronen werden mit einer Hartree-Fock ähnlichen, orbitalabhängigen Methode beschrieben und die delokalisierten Elektronen mit Hilfe des orbitalunabhängigen LDA-Potentials. Ein entsprechender “double-counting” Term wird abgezogen.

Anhand des nachfolgenden einfachen Beispiels soll der Einfluss von LDA+U verdeutlicht werden. Sei dazu U die gemittelte Coulomb-Wechselwirkung der lokalisierten Elektronen, f_i die Besetzung des i -ten lokalisierten Orbitals und $N = \sum_i f_i$ die Gesamtzahl aller lokalisierten Elektronen. Ist die Gesamtenergie der LDA+U Näherung durch

$$E^{LDA+U} = E^{LDA} + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} f_i f_j - U \frac{N(N-1)}{2} \quad (2.2)$$

gegeben, dann berechnet sich die Einteilchenenergie ε_i mittels Janak's Theorem [71] zu

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E^{LDA+U}}{\partial f_i} = \varepsilon_i^{LDA} + U \left(\frac{1}{2} - f_i \right). \quad (2.3)$$

Dies bedeutet, dass ein vollständig besetztes Orbital um $-\frac{U}{2}$ verschoben wird und ein unbesetztes Orbital um $+\frac{U}{2}$. So entsteht eine oberes und unteres Hubbard-Band [30]. Die LDA+U-Methode liefert sowohl für Systeme mit praktisch Kern-ähnlichen f-Orbitalen wie die Ionen seltener Erden sowie auch für Übergangsmetalloxide, in welchen die 3d-Orbitale relativ stark mit den 2p-Orbitalen des Sauerstoffs hybridisieren, gute Ergebnisse [30]. Sie versagt aber beispielsweise bei der Beschreibung von Systemen mit schweren Fermionen [72]. Aus heutiger Sicht lässt sich LDA+U als statischer Grenzwert der DMFT-Methode (dynamische Molekularfeldtheorie) [73, 74] ansehen. Hierzu sei auch auf Kapitel 2.6 verwiesen.

Allgemein lässt sich sagen, dass LDA die Bandstruktur im Grenzfall schwacher Wechselwirkung recht gut beschreiben kann. Das Ausbilden der beiden Hubbard-Bänder bei starker Wechselwirkung ist in LDA nicht enthalten, in LDA+U hingegen schon. Die LDA+U Näherung überschätzt diese Aufspaltung allerdings oft und demnach ist weder die LDA- noch die LDA+U- Näherung in der Lage, sowohl den Grenzfall schwacher wie auch starker Wechselwirkung gleichzeitig gut zu beschreiben. Die dynamische Molekularfeldtheorie beinhaltet beide Grenzfälle und dementsprechend kann LDA+DMFT für eine große Anzahl von Materialien eingesetzt werden [75]. Sie wird in Kapitel 2.6 noch ausführlicher diskutiert.

2.2 Metalle und Isolatoren

In der vorherigen Einleitung 2.1 haben wir die Problematik des Metall-Isolator Übergangs angedeutet. In diesem Kapitel soll noch etwas ausführlicher darauf eingegangen werden. Hierzu sei auch auf das Buch von Florian Gebhardt [76] verwiesen, aus welchem bei der folgenden Darstellung von Metallen und Isolatoren Auszüge entnommen sind, des Weiteren auf den ausführlichen Übersichtsartikel von Imada et. al. [2].

Man kann grundsätzlich zwischen Materialien unterscheiden, welche im Wesentlichen aufgrund der Elektron-Kern bzw. aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung isolatorisches Verhalten zeigen. Das einfachste Beispiel für den erstgenannten Fall ist der Bandisolator nach Bloch und Wilson [77, 78]. Dieser ist durch vollständig besetzte und vollständig unbesetzte Bänder charakterisiert. Somit kann nur dann ein Bandisolator vorliegen, wenn die Anzahl der Elektronen pro Einheitszelle gerade ist.

Nach Peierls können auch periodische Gitterdeformationen den Elektronentransport beeinflussen. Zwar ist eine solche periodische Gitterdeformation für sich allein betrachtet in der Regel energetisch ungünstig, allerdings kann dies durch eine geringere Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie kompensiert werden.

Werden freie Elektronen durch zufällige verteilte Defekte gestört, dann kann ebenfalls ein Übergang von einem Metall zu einem Isolator stattfinden. Der Grund ist, dass Störstellen die Elektronen lokalisieren und lokalisierte Elektronen nicht mehr zum Ladungstransport

beitragen können, was erstmals von Anderson erkannt wurde [79]. Man spricht deshalb von Anderson-Lokalisierung. Beispiele für Anderson-Isolatoren sind stark dotierte Halbleiter wie SiB oder SiP.

Den Mott-Isolator, einen Isolator aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen haben wir in unserer Einführung 2.1 schon kurz erwähnt. Hierzu ist noch zu sagen, dass man zwischen dem sogenannten Mott-Hubbard und Mott-Heisenberg Isolator unterscheidet [76]. Der Mott-Hubbard-Isolator ist paramagnetisch, während bei einem Mott-Heisenberg-Isolator geordnete magnetische Momente vorliegen.

Wir stellen nun ein mathematisches Kriterium zur Unterscheidung von Metall und Isolator vor. Betrachtet man dazu einen Festkörper, dann lässt sich Elektronentransport genau dann realisieren, wenn quantenmechanische Elektron-Loch Zustände energetisch direkt oberhalb des Grundzustandes verfügbar sind. Diese müssen delokalisiert sein, damit sie zum Elektronentransport beitragen können. In einem solchen Fall lässt sich von einem metallischen Grundzustand sprechen.

Unter der Annahme, dass bei dem Elektron-Loch Paar keine Korrelation zwischen Elektron und Loch existiert, können wir die Bandlücke eines N-Elektronensystems mittels der Energiedifferenzen zwischen dem N+1- und N-Elektronensystem bzw. dem N- und N-1-Elektronensystem berechnen. Seien dazu die beiden chemischen Potentiale μ_+ bzw. μ_- wie folgt gegeben

$$\mu_+ = E_0(N+1) - E_0(N) \quad (2.4)$$

$$\mu_- = E_0(N) - E_0(N-1), \quad (2.5)$$

wobei $E_0(N)$ die elektronische Grundzustandsenergie des N-Elektronensystems bezeichnet. Die Bandlücke ist nun als Differenz zwischen diesen beiden chemischen Potentialen definiert, d. h.

$$\Delta = \mu_+ - \mu_-. \quad (2.6)$$

Ein System mit einer Bandlücke größer Null ist ein Isolator (vergleiche [76]).

2.2.1 Bandlücke in der RDMFT

Das chemische Potential μ ist die Ableitung der Gesamtenergie E nach der (nichtganzzahligen) Teilchenzahl M , d. h.

$$\mu(M) = \frac{\partial E}{\partial M}. \quad (2.7)$$

Betrachtet man $\mu(M)$ im Bereich von $N-1 < M < N+1$, dann tritt bei dieser Funktion im exakten Fall bei ganzer Teilchenzahl $M = N$ eine Diskontinuität auf. Der Betrag dieser Diskontinuität stimmt mit der Größe der Bandlücke überein, d. h. es gilt

$$\Delta = \lim_{a \rightarrow 0} (\mu(N+a) - \mu(N-a)). \quad (2.8)$$

Wir diskutieren nun, wie wir mit Hilfe der Beziehung 2.8 die Bandlücke in der reduzierten Dichtematrixfunktionaltheorie bestimmen können. Eine entsprechende Ableitung wurde

von Helbig et. al. im Jahr 2007 gegeben [80]. Wir geben hier einige Ergebnisse dieser Veröffentlichung wieder.

Prinzipielle Idee der Ableitung ist zu zeigen, dass der Lagrange-Multiplikator μ_{RDMFT} des Funktional

$$F_{RDMFT}[\gamma_1] = E[\gamma_1] - \mu_{RDMFT} \left(\sum_i f_i - N \right) - \sum_{j,k} \varepsilon_{j,k} \left(\int d^4x \varphi_j^*(\vec{x}) \varphi_k(\vec{x}) - \delta_{j,k} \right) \quad (2.9)$$

mit dem chemischen Potential μ im Minimum übereinstimmt. Hierbei sind φ_i die natürlichen Orbitale der Dichtematrix und f_i deren Besetzungszahlen, welche durch Gleichung 1.19 bereits definiert wurden und $\varepsilon_{j,k}$ Lagrange-Multiplikatoren. Eine wesentliche Schwierigkeit bei der Beweisführung ist die Tatsache, dass die Funktionalableitung (siehe dazu Anhang A.1) von F_{RDMFT} nach der Dichtematrix nicht zwingendermaßen verschwinden muss, d. h. allgemein gilt $\frac{\delta F_{RDMFT}}{\delta \gamma_1(\vec{x}; \vec{x}')} \neq 0$. Der Grund, warum die Funktionalableitung im Allgemeinfall nicht verschwindet, ist ersichtlich, wenn man F_{RDMFT} als Funktional der natürlichen Orbitale φ_i mit deren Besetzungszahlen f_i auffasst und mittels der Kettenregel differenziert, d. h.

$$\begin{aligned} \frac{\delta F_{RDMFT}}{\delta \gamma_1(\vec{x}; \vec{x}')} &= \sum_i \frac{\delta F_{RDMFT}}{\delta f_i} \frac{\delta f_i}{\delta \gamma_1(\vec{x}; \vec{x}')} + \sum_i \int d^4x'' \frac{\delta F_{RDMFT}}{\delta \varphi_i(\vec{x}'')} \frac{\delta \varphi_i(\vec{x}'')}{\delta \gamma_1(\vec{x}; \vec{x}')} \\ &+ \sum_i \int d^4x'' \frac{\delta F_{RDMFT}}{\delta \varphi_i^*(\vec{x}'')} \frac{\delta \varphi_i^*(\vec{x}'')}{\delta \gamma_1(\vec{x}; \vec{x}')} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Während die Ableitung von F_{RDMFT} nach φ_i bzw. nach φ_i^* als im Minimum verschwindend angenommen wird, ist die Ableitung von F_{RDMFT} nach den Besetzungszahlen f_i problematisch, da sie an den Grenzen des erlaubten Bereichs ($f_i \in [0, 1]$) von Null verschieden ist. In der Literatur werden solche Zustände mit einer Besetzungszahl von genau 0 bzw. 1 als “pinned states” bezeichnet.

Für den Nachweis von

$$\mu_{RDMFT} = \frac{\partial E}{\partial M} \quad (2.11)$$

geht nun die Bedingung ein, dass die Beziehung

$$\frac{\delta F_{RDMFT}}{\delta f_i} = 0 \quad (2.12)$$

für alle “ungepinnten” Zustände im Minimum des Funktional gültig ist. Unter dieser Voraussetzung lässt sich zeigen, dass die Energiedifferenz zwischen einem System mit $M + a$ - bzw. M -Teilchen in der Form

$$E^{M+a} - E^M = a \mu_{RDMFT} \quad (2.13)$$

geschrieben werden kann, was für $a \rightarrow 0$ den Beweis liefert. Für eine ausführlichere Diskussion verweisen wir auf [80] und die Dissertation von Nicole Helbig [81].

2.3 Vielteilchentheorie

“Das Ganze ist mehr als die Summe seiner Teile.”

(Aristoteles)

Im Folgenden wollen wir einen ganz kurzen Einblick in den Formalismus der Vielteilchentheorie geben. Eine ausführliche Darstellung findet man beispielsweise in [82] bzw. in [83], welche für die folgende Darstellung als wesentliche Quelle dienten. Des Weiteren wurde [76] herangezogen.

Eine exakte Beschreibung von Vielteilchensystemen durch Lösung der Schrödingergleichung ist aufgrund der Komplexität nur für ganz einfache Spezialfälle möglich. Daher müssen mögliche Näherungsstrategien gefunden werden. Eine solche bietet die Anwendung der Quantenfeldtheorie auf den Festkörper. Sie hat ihre Ursprünge in den späten zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts und beschreibt die Wechselwirkung von Teilchen und Strahlungsfeld. Für die Beschreibung bedient man sich erzeugender und vernichtender Operatoren, welche auf eine Idee von Dirac [84] zurückgehen. Der Grund dafür ist, dass man derartige Prozesse in der Natur beobachtet, wenn man beispielsweise die Anregung eines Elektrons durch ein Photon betrachtet.

Der relativistische Formalismus vereinfacht auch im nichtrelativistischen Grenzfall die Beschreibung des quantenmechanischen Vielteilchenproblems erheblich, da er die Bose- bzw. Fermistatistik jeweils mit einbezieht. Er ist als Umformulierung der Quantenmechanik zu verstehen, welcher sich als sehr nützlich erweist [82].

Wir betrachten einen vollständigen Satz von Einteilchenwellenfunktionen, welche wir mit dem Symbol ψ_α kennzeichnen wollen. Für diese soll

$$\langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle = \delta_{\alpha,\beta} \quad (2.14)$$

gelten. Mit diesen Einteilchenwellenfunktionen lassen sich nun N-Teilchenwellenfunktionen mittels Superposition aus Produkten dieser Einteilchenwellenfunktionen darstellen. Im Fall von Fermionen, auf welche wir uns nun beschränken wollen, sind dies normierte Slaterdeterminanten gegeben durch

$$\Phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(\vec{x}_1) & \dots & \psi_{\alpha_1}(\vec{x}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\alpha_N}(\vec{x}_1) & \dots & \psi_{\alpha_N}(\vec{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.15)$$

Aufgrund der Tatsache, dass 2.15 im Wesentlichen durch die Angabe der besetzten Orbitale ψ_{α_i} definiert ist führte Fock [85] aufbauend auf den Ideen von Dirac, Jordan, Klein und Wigner [84, 86, 87] nun einen Raum von Zuständen ein, welcher durch die Besetzungszahlen bestimmt ist. Ein Zustand dieses Raumes ist hierbei einfach durch

$$|n_1 n_2 \dots n_\infty\rangle = \left(\hat{c}_{\alpha_1}^\dagger\right)^{n_1} \left(\hat{c}_{\alpha_2}^\dagger\right)^{n_2} \dots \left(\hat{c}_{\alpha_\infty}^\dagger\right)^{n_\infty} |0\rangle \quad (2.16)$$

gegeben. $\hat{c}_{\alpha_i}^\dagger$ ist ein erzeugender Operator und $|0\rangle$ der Vakuumzustand. Neben $\hat{c}_{\alpha_i}^\dagger$ wird noch der zu dem Erzeuger adjungierte, vernichtende Operator \hat{c}_{α_i} definiert.

Fordert man die Antikommutatorrelationen (zur Definition des Antikommutators siehe 1.13)

$$[\hat{c}_\alpha, \hat{c}_\beta^\dagger]_+ = \delta_{\alpha,\beta} \quad (2.17)$$

$$[\hat{c}_\alpha^\dagger, \hat{c}_\beta^\dagger]_+ = 0 \quad (2.18)$$

$$[\hat{c}_\alpha, \hat{c}_\beta]_+ = 0, \quad (2.19)$$

dann ist die gesamte Statistik der Fermionen in diesen Beziehungen enthalten. Dies kann man sich verdeutlichen, wenn man sich die Wirkung eines Erzeugers bzw. Vernichters auf einen Zustand des Raumes ansieht. Es gilt

$$\hat{c}_{\alpha_k} |n_1 n_2 \dots n_k \dots n_\infty\rangle = \begin{cases} (-1)^{\sum_{i=1}^{n_k-1} n_i} |n_1 n_2 \dots n_k - 1 \dots n_\infty\rangle & \text{falls } n_k = 1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.20)$$

und

$$\hat{c}_{\alpha_k}^\dagger |n_1 n_2 \dots n_k \dots n_\infty\rangle = \begin{cases} (-1)^{\sum_{i=1}^{n_k-1} n_i} |n_1 n_2 \dots n_k + 1 \dots n_\infty\rangle & \text{falls } n_k = 0 \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.21)$$

Offensichtlich wird durch diesen Formalismus vermieden, dass zwei Fermionen den gleichen Zustand besetzen, da beispielsweise $\hat{c}_{\alpha_k}^\dagger \hat{c}_{\alpha_k}^\dagger |0\rangle = 0$ gilt (vergleiche [82]).

Nützlich ist noch die Definition des sogenannten Feldoperators $\hat{\psi}$. Dieser ergibt sich aus einer Superposition von vernichtenden Operatoren über

$$\hat{\psi}(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}(\vec{r}) \hat{c}_{\alpha}. \quad (2.22)$$

Man kann zeigen, dass sich jeder Einteilchenoperator \hat{A}_1 und jeder Zweiteilchenoperator \hat{A}_2 mit Hilfe der Operatoren \hat{c}_{α} bzw. \hat{c}_{α}^\dagger ausdrücken lassen. Es gilt (vergleiche [83])

$$\hat{A}_1 = \sum_n \hat{A}_1^{(n)} = \sum_{\alpha,\beta} \langle \psi_{\alpha} | \hat{A}_1^{(1)} | \psi_{\beta} \rangle \hat{c}_{\alpha}^\dagger \hat{c}_{\beta} \quad (2.23)$$

$$\hat{A}_2 = \frac{1}{2} \sum_{n \neq n'} \hat{A}_2^{(n,n')} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \langle \psi_{\alpha} \psi_{\beta} | \hat{A}_2^{(1,2)} | \psi_{\gamma} \psi_{\delta} \rangle \hat{c}_{\alpha}^\dagger \hat{c}_{\beta}^\dagger \hat{c}_{\delta} \hat{c}_{\gamma}. \quad (2.24)$$

Um diese Gleichungen besser zu verstehen, betrachten wir nun als Beispiel den Hamilton-Operator $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}^{ext} + \hat{W}$. Hierbei sind \hat{T} und \hat{V}^{ext} Einteilchenoperatoren und \hat{W} ein Zweiteilchenoperator. Sei nun $\psi_{\alpha}(\vec{x})$ ein Spinor, welcher sich durch ein Produkt aus einem Raumorbital $\varphi_{\alpha}(\vec{r})$ und einem zweikomponentigem Spinor η_{σ} (siehe auch B.1 im Anhang) ergibt, d. h.

$$\psi_{\alpha}(\vec{x}) = \varphi_{\alpha}(\vec{r}) \eta_{\sigma}. \quad (2.25)$$

Definieren wir nun $t_{\alpha,\beta}$ in der Form

$$t_{\alpha,\beta} := \int d^3r \varphi_{\alpha}^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 + \sum_J \frac{Z_J}{|\vec{r} - \vec{R}_J|} \right) \varphi_{\beta}(\vec{r}), \quad (2.26)$$

wobei \vec{R}_J die Position des J-ten Kerns mit der Kernladungszahl Z_J bezeichnet, des Weiteren $U_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}$ durch

$$U_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} = \delta_{\sigma_\alpha,\sigma_\delta} \delta_{\sigma_\beta,\sigma_\gamma} \int d^3r \int d^3r' \varphi_\alpha^*(\vec{r}) \varphi_\beta^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_\gamma(\vec{r}) \varphi_\delta(\vec{r}'), \quad (2.27)$$

dann lässt sich der Hamilton-Operator \hat{H} in der Form

$$\hat{H} = \sum_{\alpha,\beta} t_{\alpha,\beta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} U_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\delta \hat{c}_\gamma \quad (2.28)$$

schreiben.

In Kapitel 2.5.1 werden wir das Hubbard Modell diskutieren. Für die Diskussion des Modells benötigen wir Orbitale, welche im Wesentlichen an einem Gitterplatz R lokalisiert sind und praktisch sonst verschwinden. Hierbei kann es sich beispielsweise um atomare Orbitale handeln (vergleiche beispielsweise [76]). Diese lokalisierten Orbitale bezeichnen wir mit dem Symbol χ_R . Mit χ_R können wir nun die sogenannte Hüpf-Amplitude in Analogie zu Gleichung 2.26 durch

$$t_{R,R'} := \int d^3r \chi_R^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 + \sum_J \frac{Z_J}{|\vec{r} - \vec{R}_J|} \right) \chi_{R'}(\vec{r}) \quad (2.29)$$

definieren. Des Weiteren werden wir den U-Parameter benötigen, welcher sich durch

$$U = \int d^3r \int d^3r' \frac{|\chi_R(\vec{r})|^2 |\chi_R(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.30)$$

ergibt.

2.3.1 Green'sche Funktionen

Für die nachfolgende kurze Einführung in die Green'schen Funktionen wurde [83] als Quelle herangezogen, wobei die dortige Darstellung ein wenig verändert wurde. Bei dieser Variation haben wir Ideen aus [82] verwendet.

In der Vielteilchentheorie hat die nach George Green benannte Green'sche Funktion G große Bedeutung. Mit der Kenntnis von G lässt sich neben der Grundzustandsenergie auch das gesamte Anregungsspektrum eines Systems beschreiben.

Aus physikalischer Sicht liefert die Green-Funktion eine Antwort auf die Frage, wie ein System auf äußere Störungen reagiert. Ein einfaches Beispiel aus der Mechanik ist hierzu ein Kraftstoß. Ein anderes, quantenmechanisches Beispiel ist die Frage, wie groß die Wahrscheinlichkeitsamplitude ist, dass sich ein Teilchen zu einem Zeitpunkt t an einem Ort \vec{r} befindet, wenn es sich zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ am Ort \vec{r}_0 befand. Man unterscheidet in diesem Zusammenhang im Wesentlichen zwischen der sogenannten "retardierten" Green-Funktion (retardieren=verzögern) G^+ , der "avancierten" Green-Funktion (avancieren=emporsteigen) G^- , der "kausalen" (kausal=ursächlich) Green-Funktion G^c und der nach Matsubara benannten Green-Funktion G^M .

Wir stellen nun die Definitionsgleichungen der retardierten, avancierten und kausalen Green-Funktion vor. Die Green-Funktion G^M diskutieren wir ähnlich wie in [83] erst später, da wir hierfür noch das Konzept der imaginären Zeit benötigen. Wir bemerken zunächst, dass man in manchen Lehrbüchern (siehe beispielsweise [82]) mit der Darstellung der Green-Funktionen bei verschwindender Temperatur beginnt und man erst im weiteren Verlauf der Darstellung Temperatureffekte mit einbezieht. Wir gehen allerdings wie in [83] vor, wo gleich zu Beginn die Temperatur berücksichtigt wird. Die dazu notwendigen Gleichungen sind in Anhang B.3 zu finden. Wir starten mit einem beliebigen Operator $\hat{X}_H(t)$ des Heisenberg-Bildes. Dieser propagiert nach der Gesetzmäßigkeit

$$\hat{X}_H(t) = e^{i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{X} e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \quad (2.31)$$

$$\text{mit } \hat{\mathcal{H}} = \hat{H} - \mu\hat{N}, \quad (2.32)$$

wobei μ das chemische Potential ist und \hat{N} der Teilchenzahloperator. Seien nun $\hat{A}_H(t)$ und $\hat{B}_H(t)$ Operatoren des Heisenberg-Bildes. Dann können die nachfolgende Definitionen der oben erwähnten Green-Funktionen G^+ , G^- und G^c angegeben werden. Es gilt

$$G_{\hat{A},\hat{B}}^+(t, t') = -i\theta(t - t') \langle [\hat{A}_H(t), \hat{B}_H(t')]_+ \rangle := \langle \langle \hat{A}_H(t); \hat{B}_H(t') \rangle \rangle^+ \quad (2.33)$$

$$G_{\hat{A},\hat{B}}^-(t, t') = i\theta(t' - t) \langle [\hat{A}_H(t), \hat{B}_H(t')]_+ \rangle := \langle \langle \hat{A}_H(t); \hat{B}_H(t') \rangle \rangle^- \quad (2.34)$$

$$G_{\hat{A},\hat{B}}^c(t, t') = -i\langle \hat{T}_t (\hat{A}_H(t) \hat{B}_H(t')) \rangle := \langle \langle \hat{A}_H(t); \hat{B}_H(t') \rangle \rangle^c. \quad (2.35)$$

Hierbei ist der Erwartungswert im Sinne der Gleichung B.18 in Anhang B.3 zu verstehen. $\theta(t - t')$ kennzeichnet die Heavisidefunktion und \hat{T}_t den Zeitordnungsoperator, welcher durch die Beziehung

$$\hat{T}_t (\hat{A}_H(t) \hat{B}_H(t')) = \theta(t - t') \hat{A}_H(t) \hat{B}_H(t') - \theta(t' - t) \hat{B}_H(t') \hat{A}_H(t) \quad (2.36)$$

erklärt ist. Wichtig ist auch, dass die obige Definition die Verallgemeinerung der Gleichung

$$G(\vec{x}, t, \vec{x}', t') = -i \langle \Psi_0^H | \hat{T}_t (\hat{\psi}_H(\vec{x}, t) \hat{\psi}_H^\dagger(\vec{x}', t')) | \Psi_0^H \rangle \quad (2.37)$$

ist, welche man ebenfalls manchmal in Textbüchern (wie beispielsweise in [82]) findet. $|\Psi_0^H\rangle$ ist dabei der normierte Grundzustand des Vielteilchensystems im Heisenbergbild. Des Weiteren sei bemerkt, dass die Green-Funktion im engen Zusammenhang mit den sogenannten Korrelationsfunktionen steht, die man über die Beziehung

$$C_{\hat{A},\hat{B}}^> = \langle \hat{A}_H(t) \hat{B}_H(t') \rangle \quad \text{bzw.} \quad C_{\hat{B},\hat{A}}^< = \langle \hat{B}_H(t') \hat{A}_H(t) \rangle \quad (2.38)$$

definiert.

Wir werden im Folgenden des öfteren Gleichungen zeigen, welche sowohl für die retardierte, für die avancierte als auch für die kausale Green-Funktion gültig sind. Wir schreiben daher

$$G_{\hat{A},\hat{B}}^\eta(t, t') \text{ mit } \eta \in \{+, -, c\}. \quad (2.39)$$

Jede der obigen Green-Funktionen $G_{\hat{A},\hat{B}}^\eta(t, t')$ genügt der Bewegungsgleichung

$$i \frac{\partial}{\partial t} \langle \langle \hat{A}_H(t); \hat{B}_H(t') \rangle \rangle^\eta = \delta(t - t') \langle [\hat{A}_H(t), \hat{B}_H(t')]_+ \rangle + \langle \langle [\hat{A}_H, \hat{\mathcal{H}}]_-(t); \hat{B}_H(t') \rangle \rangle^\eta. \quad (2.40)$$

Hierbei ist zu bemerken, dass Gleichung 2.40 für die jeweilige Green-Funktion so zu lösen ist, dass die durch die Definitionsgleichungen 2.33, 2.34 und 2.35 vorgegebenen Randbedingungen nicht verletzt werden. Beispielsweise verschwindet die retardierte Green-Funktion für $t' > t$. Weiterhin sei angemerkt, dass der Ausdruck $\langle \langle [\hat{A}_H, \hat{\mathcal{H}}]_-(t); \hat{B}_H(t') \rangle \rangle^\eta$ im Allgemeinfall mehr Operatoren enthält als die ursprüngliche Green-Funktion, man spricht von einer höheren Green-Funktion. Diese genügt natürlich ebenfalls einer Bewegungsgleichung, wodurch im Allgemeinfall eine unendliche Anzahl von gekoppelten Gleichungen entsteht [83]. Wir werden auf diesen Punkt gleich noch einmal kurz zurückkommen, wenn wir die Selbstenergie bzw. die Dyson- Gleichung vorstellen.

Sehr nützlich ist die Energiedarstellung der Green'schen Funktion, die man erhält, wenn man $G_{\hat{A},\hat{B}}^\eta(t, t')$ fouriertransformiert. Die Hintransformation ist dabei durch

$$G_{\hat{A},\hat{B}}^\eta(E) = \int_{-\infty}^{\infty} d(t - t') G_{\hat{A},\hat{B}}^\eta(t, t') e^{iE(t-t')} \quad \text{mit } E \in \mathbb{C} \quad (2.41)$$

berechenbar. Es sei angemerkt, dass man für $G_{\hat{A},\hat{B}}^\eta(E)$ auch manchmal die nachfolgende Notation verwendet

$$G_{\hat{A},\hat{B}}^\eta(E) := \langle \langle \hat{A}; \hat{B} \rangle \rangle_E^\eta. \quad (2.42)$$

Mit Hilfe von 2.41 erhält man mit der Definition 2.42 aus der Bewegungsgleichung 2.40 durch partielle Integration eine algebraische Gleichung der Form

$$EG_{\hat{A},\hat{B}}^\eta(E) = \langle [\hat{A}_H, \hat{B}_H]_+ \rangle + \langle \langle [\hat{A}_H, \hat{\mathcal{H}}]_-; \hat{B} \rangle \rangle_E^\eta. \quad (2.43)$$

Mittels 2.43 motivieren wir nun die Selbstenergie anhand eines Beispiels. Wir betrachten dazu einen allgemeinen Hamilton-Operator der Form

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}^{ext} + \hat{W}, \quad (2.44)$$

wobei $\hat{T} + \hat{V}^{ext}$ ein Einteilchenoperator der Form $\sum_i \varepsilon_i \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i$ ist und \hat{W} ein Zweiteilchenoperator. Sind nun im Speziellen $\hat{A}_H = \hat{c}_k$ und $\hat{B}_H = \hat{c}_k^\dagger$, dann ergibt sich aus der Bewegungsgleichung 2.43 zunächst durch Einsetzen einfach

$$EG_k^\eta(E) = \langle [\hat{c}_k, \hat{c}_k^\dagger]_+ \rangle + \langle \langle [\hat{c}_k, \hat{H} - \mu \hat{N}]_-; \hat{c}_k^\dagger \rangle \rangle_E^\eta, \quad (2.45)$$

wobei wir die Kurznotation

$$G_{\hat{c}_k, \hat{c}_k^\dagger}^\eta(E) := G_k^\eta(E) \quad (2.46)$$

verwendet haben. Wir diskutieren nun zunächst den komplexeren zweiten Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung 2.45. Hierzu betrachten wir erst den Term $[\hat{c}_k, \hat{H} - \mu\hat{N}]_-$, welchen wir ein wenig umschreiben. Es gilt

$$\begin{aligned}
[\hat{c}_k, \hat{H} - \mu\hat{N}]_- &= \hat{c}_k(\hat{H} - \mu\hat{N}) - (\hat{H} - \mu\hat{N})\hat{c}_k \\
&= \hat{c}_k(\hat{T} + \hat{V}^{ext} - \mu\hat{N}) + \hat{c}_k\hat{W} - (\hat{T} + \hat{V}^{ext} - \mu\hat{N})\hat{c}_k - \hat{W}\hat{c}_k \\
&= \sum_i (\varepsilon_i - \mu)(\hat{c}_k\hat{c}_i^\dagger\hat{c}_i - \hat{c}_i^\dagger\hat{c}_i\hat{c}_k) + [\hat{c}_k, \hat{W}]_- \\
&= \sum_i (\varepsilon_i - \mu)(\hat{c}_k\hat{c}_i^\dagger\hat{c}_i + \hat{c}_i^\dagger\hat{c}_k\hat{c}_i) + [\hat{c}_k, \hat{W}]_- \\
&= \sum_i (\varepsilon_i - \mu)[\hat{c}_k, \hat{c}_i^\dagger]_+ \hat{c}_i + [\hat{c}_k, \hat{W}]_- \\
&= (\varepsilon_k - \mu)\hat{c}_k + [\hat{c}_k, \hat{W}]_-.
\end{aligned} \tag{2.47}$$

Wenn wir nun 2.47 in 2.45 einsetzen, dann erhalten wir mit $[\hat{c}_k, \hat{c}_k^\dagger]_+ = 1$

$$EG_k^\eta(E) = 1 + (\varepsilon_k - \mu)G_k^\eta(E) + \langle [\hat{c}_k, \hat{W}]_-; \hat{c}_k^\dagger \rangle_E^\eta. \tag{2.48}$$

In dieser Form kann die Gleichung nicht nach der Green-Funktion aufgelöst werden. Allerdings ist dies möglich, wenn man nachfolgende Gleichung postuliert

$$\langle [\hat{c}_k, \hat{W}]_-; \hat{c}_k^\dagger \rangle_E^\eta = \Sigma^\eta(k, E)G_k^\eta(E). \tag{2.49}$$

Hierbei kennzeichnet Σ^η die Selbstenergie, welche sowohl von k als auch von E abhängig ist. Wichtig ist, dass sie Null ist, wenn die Wechselwirkung \hat{W} verschwindet. Mit Hilfe von 2.49 können wir nun die Green-Funktion angeben. Es gilt

$$G_k^\eta(E) = \frac{1}{E - (\varepsilon_k - \mu) - \Sigma^\eta(k, E)}. \tag{2.50}$$

Bezeichnet $G_{k,0}^\eta(E)$ die Green-Funktion des nichtwechselwirkenden Grenzfalls, dann lässt sich deren Gestalt einfach aus 2.50 durch Einsetzen von $\Sigma^\eta(k, E) = 0$ entnehmen. Wir erhalten mittels Kombination von $G_k^\eta(E)$ bzw. $G_{k,0}^\eta(E)$ die nach Dyson benannte Gleichung der Form

$$G_{k,0}^\eta(E)^{-1} = G_k^\eta(E)^{-1} - \Sigma^\eta(k, E). \tag{2.51}$$

Diese Gleichung werden wir zur Diskussion der DMFT-Methode in Kapitel 2.6 benötigen. Eine wichtige Darstellungsform der Green'schen Funktion ist deren Spektraldarstellung. Für die retardierte bzw. avancierte Green'sche Funktion ist diese gegeben durch

$$G_{\hat{A},\hat{B}}^\eta(E) = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE' \frac{C_{\hat{A},\hat{B}}^>(E') + C_{\hat{B},\hat{A}}^<(E')}{E - E' \pm is} \tag{2.52}$$

$$: = \lim_{s \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} dE' \frac{S_{\hat{A},\hat{B}}(E')}{E - E' \pm is} \tag{2.53}$$

Für die Ableitung der Gleichung 2.52 sei auf den Anhang B.5 verwiesen.
Die oben eingeführte Größe

$$S_{\hat{A},\hat{B}}(E) := \frac{1}{2\pi} \left(C_{\hat{A},\hat{B}}^>(E) + C_{\hat{B},\hat{A}}^<(E) \right) \quad (2.54)$$

bezeichnet man als Spektralfunktion. Sind die Operatoren \hat{A} und \hat{B} zueinander hermitesch konjugiert, dann ergibt sich $S_{\hat{A},\hat{B}}$ aus dem Imaginärteil der retadierten bzw. avancierten Green-Funktion, d. h.

$$S_{\hat{A},\hat{B}}(E) = \mp \frac{1}{\pi} \Im \left[G_{\hat{A},\hat{B}}^\pm(E) \right] \quad \text{falls } \hat{A} = \hat{B}^\dagger. \quad (2.55)$$

Wir gehen nun auf die zu Beginn des Kapitels erwähnte Matsubara- Green-Funktion G^M noch genauer ein. Hierzu führen wir die imaginäre Zeit ein, für welche man üblicherweise das Symbol τ verwendet. Es gilt die einfache Beziehung

$$\tau = it. \quad (2.56)$$

Man kann nun die für die Green-Funktionen G^+ , G^- und G^c notwendige Definition eines Operators im Heisenbergbild (Gleichung 2.31) problemlos erweitern, indem man den Ausdruck it in Gleichung 2.31 durch τ ersetzt. Des Weiteren kann man den Zeitordnungsoperator \hat{T}_t für imagiäre Zeiten definieren. Wie in [83] schreiben wir

$$\hat{T}_\tau \left(\hat{A}_H(\tau) \hat{B}_H(\tau') \right) = \theta(\tau - \tau') \hat{A}_H(\tau) \hat{B}_H(\tau') - \theta(\tau' - \tau) \hat{B}_H(\tau') \hat{A}_H(\tau). \quad (2.57)$$

Mit Hilfe von τ und \hat{T}_τ definieren wir nun die Matsubara- Green-Funktion ähnlich wie die kausale Green-Funktion (siehe Gleichung 2.35) in der Form

$$G_{\hat{A},\hat{B}}^M(\tau, \tau') = -\langle \hat{T}_\tau \left(\hat{A}_H(\tau) \hat{B}_H(\tau') \right) \rangle := \langle \langle \hat{A}_H(\tau); \hat{B}_H(\tau') \rangle \rangle^M. \quad (2.58)$$

Eine sehr wichtige Eigenschaft von $G_{\hat{A},\hat{B}}^M$ ist, dass diese Funktion periodisch ist und wir wollen dies für einen Spezialfall nachrechnen. Hierzu betrachten wir zunächst den Ausdruck $\langle \hat{A}_H(\tau + \beta_T) \hat{B}_H(\tau') \rangle$, wobei wir β_T durch Gleichung B.14 in Anhang B.3 erklärt haben. Im Anhang B.3 finden wir ebenfalls die Definition des Erwartungswertes bei endlicher Temperatur (siehe Gleichung B.18), welche wir im Folgenden benötigen. Mit Z_G , der großkanonischen Zustandssumme (siehe Gleichung B.16) erhalten wir für den Fall $\tau' = 0$

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}_H(\tau + \beta_T) \hat{B}_H(0) \rangle &= \frac{1}{Z_G} \text{Tr} \left(e^{-\beta_T \hat{\mathcal{H}}} \hat{A}_H(\tau + \beta_T) \hat{B}_H(0) \right) \\ &= \frac{1}{Z_G} \text{Tr} \left(e^{-\beta_T \hat{\mathcal{H}}} e^{(\tau + \beta_T) \hat{\mathcal{H}}} \hat{A} e^{(-\tau - \beta_T) \hat{\mathcal{H}}} \hat{B} \right) \\ &= \frac{1}{Z_G} \text{Tr} \left(e^{\tau \hat{\mathcal{H}}} \hat{A} e^{-\tau \hat{\mathcal{H}}} e^{-\beta_T \hat{\mathcal{H}}} \hat{B} \right) \\ &= \frac{1}{Z_G} \text{Tr} \left(e^{-\beta_T \hat{\mathcal{H}}} \underbrace{\hat{B}}_{=\hat{B}_H(0)} \hat{A}_H(\tau) \right) \\ &= \langle \hat{B}_H(0) \hat{A}_H(\tau) \rangle. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Hier haben wir die auch in [83] verwendete Invarianz der Spur bei zyklischer Vertauschung ausgenutzt. Sei nun $\tau > 0$. Dann ist mit $\tau' = 0$

$$\begin{aligned}
G_{\hat{A}, \hat{B}}^M(\tau + \beta_T, 0) &= -\langle \hat{T}_\tau \left(\hat{A}_H(\tau + \beta_T) \hat{B}_H(0) \right) \rangle \\
&\stackrel{\tau \geq 0}{=} -\langle \hat{A}_H(\tau + \beta_T) \hat{B}_H(0) \rangle \\
&\stackrel{2.59}{=} -\langle \hat{B}_H(0) \hat{A}_H(\tau) \rangle \\
&= \langle \hat{T}_\tau \left(\hat{A}_H(\tau) \hat{B}_H(0) \right) \rangle \\
&= -G_{\hat{A}, \hat{B}}^M(\tau, 0)
\end{aligned} \tag{2.60}$$

Aufgrund der Periodizität der Matsubara- Green-Funktion können wir diese mit Hilfe einer Fourierreihe darstellen. Es ergibt sich mit $\tau' = 0$

$$G_{\hat{A}, \hat{B}}^M(\tau) = \frac{1}{\beta_T} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-iE_n \tau} G_{\hat{A}, \hat{B}}^M(E_n) \tag{2.61}$$

$$G_{\hat{A}, \hat{B}}^M(E_n) = \frac{1}{2} \int_{-\beta_T}^{\beta_T} G_{\hat{A}, \hat{B}}^M(\tau) e^{iE_n \tau} d\tau. \tag{2.62}$$

Wir haben für die spezielle Green-Funktion $G_k^\eta(E)$ (siehe Definition 2.46) die Gleichung 2.50 hergeleitet. Eine entsprechende Gleichung lässt sich auch für die Matsubara- Green-Funktion $G_{\hat{c}_k, \hat{c}_k^\dagger}^M(E_n) := G_k^M(E_n)$ angeben. Man kann zeigen, dass

$$G_k^M(E_n) = \frac{1}{iE_n - (\varepsilon_k - \mu) - \Sigma^M(k, E_n)} \tag{2.63}$$

gilt. Für weitere Details hierfür und für Ergänzungen zu der Matsubara- Green-Funktion verweisen wir auf die hier verwendete Quelle [83].

Nun wollen wir noch den Zusammenhang zwischen der Einteilchendichtematrix und der Green-Funktion angeben. Dieser ergibt sich durch

$$\begin{aligned}
\gamma_1(\vec{x}; \vec{x}') &= \langle \Psi_0^H | \hat{\psi}_H^\dagger(\vec{x}', t) \hat{\psi}_H(\vec{x}, t) | \Psi_0^H \rangle \\
&= -\langle \Psi_0^H | \hat{\psi}_H(\vec{x}, t) \hat{\psi}_H^\dagger(\vec{x}', t) | \Psi_0^H \rangle \\
&= -\underbrace{i * (-i)}_{=1} \lim_{t' \rightarrow t^+} \langle \Psi_0^H | \hat{\psi}_H(\vec{x}, t) \hat{\psi}_H^\dagger(\vec{x}', t') | \Psi_0^H \rangle \\
&= -i \lim_{t' \rightarrow t^+} G(\vec{x}, t, \vec{x}', t').
\end{aligned} \tag{2.64}$$

Daraus folgt direkt, dass sich auch jeder Erwartungswert eines Einteilchenoperators mittels der Green-Funktion berechnen lässt, da dieser sich ja durch die Einteilchendichtematrix ergibt. Während es allerdings nicht möglich ist, die exakte Grundzustandsenergie E_0 über die Einteilchendichtematrix γ_1 auszudrücken, gelingt dies mit Hilfe der (Einteilchen-) Green-Funktion in der Form

$$E_0 = -\frac{i}{2} \int d^3r \lim_{t' \rightarrow t} \lim_{\vec{r} \rightarrow \vec{r}'} \sum_{\sigma} \left(i \frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 \right) G(\vec{r}\sigma, t, \vec{r}'\sigma, t').$$

Für eine ausführliche Ableitung dieser Beziehung sei auf [82] verwiesen.

2.3.2 Die Methode von Lanczos

Die nach Lanczos benannte Methode [88] (für einen ausführlichen historischen Rückblick siehe auch [89]) wurde ursprünglich von Mathematikern zur Diagonalisierung von großen Matrizen eingesetzt. Sie findet heute in vielen Bereichen der Festkörperphysik Anwendung wie beispielsweise bei der Berechnung von Green'schen- bzw. Korrelationsfunktionen [90]. Prinzipielle Idee der Methode ist die Darstellung einer hermiteschen Matrix \mathbf{H} in einer orthonormierten Basis des sogenannten Krylov-Unterraums (siehe folgende Definition 2.65). Innerhalb dieses Unterraums ist die nun in der Dimension reduzierte Matrix $\tilde{\mathbf{H}}$ tridiagonal. Die Eigenwerte der tridiagonalen Matrix stimmen dann sehr gut mit den kleinsten und größten Eigenwerten der Matrix \mathbf{H} überein, selbst wenn die Dimension der Matrix stark reduziert wurde. Sie lassen sich des Weiteren sehr gut mit dem QR-Algorithmus berechnen [91].

Die Lanczos-Methode und das von Haydock et. al. [92, 93] entwickelte Rekursionsverfahren stehen in enger Beziehung. In [89] findet man dazu die Bemerkung, dass Haydock et. al. den Algorithmus unabhängig von Lanczos entwickelt haben [89]. Bei diesem Rekursionsverfahren arbeitet man ebenfalls mit der tridiagonalen Darstellung der Matrix. Man konzentriert sich jetzt aber auf die Hauptdiagonalelemente der Green-Funktion, welche im Zusammenhang mit der lokale Zustandsdichte stehen und die man mit Hilfe eines Kettenbruchs berechnen kann. Dies werden wir noch etwas ausführlicher in diesem Abschnitt darstellen.

Dagotto und Moreo [94] veröffentlichten 1985 eine modifizierte Lanczos Methode. Diese modifizierte Lanczos-Methode wurde von Gagliano et. al. [95, 96] auf die Festkörperphysik angewendet (vergleiche auch [97]).

Für die folgende Darstellung der Methode von Lanczos wurde Fuldes Buch [90] als Grundlage benutzt. Die dortige Darstellung wurde um einige Kommentare erweitert. Sei \vec{a}_0 ein beliebiger Vektor der Dimension N und \mathbf{H} eine $N \times N$ Matrix. Dann definiert man den Krylov-Unterraum der Dimension M $K_M(\mathbf{H}, \vec{a}_0)$ in der Form

$$K_M(\mathbf{H}, \vec{a}_0) = \text{span} \{ \vec{a}_0, \mathbf{H}\vec{a}_0, \dots, \mathbf{H}^{M-1}\vec{a}_0 \}. \quad (2.65)$$

$\text{span} \{ \vec{a}_0, \mathbf{H}\vec{a}_0, \dots, \mathbf{H}^{M-1}\vec{a}_0 \}$ gibt hierbei die Menge aller Vektoren an, welche aus Linearkombinationen von \vec{a}_0 bis $\mathbf{H}^{M-1}\vec{a}_0$ gewonnen werden können.

Sei nun $|\Psi_0\rangle$ ein Versuchszustand. Dann lässt sich mit $|\Psi_0\rangle$ iterativ nachfolgende Basis aus orthogonalen Zuständen erzeugen

$$|\Psi_{n+1}\rangle = \hat{H}|\Psi_n\rangle - \sum_{k=0}^n |\Psi_k\rangle \langle \Psi_k | \hat{H} | \Psi_n \rangle. \quad (2.66)$$

Berechnet man nun die Matrix $\tilde{H}_{i,j} := \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle$, dann sind nur die Elemente

$$a_i = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle \quad (2.67)$$

$$b_i = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_{i+1} \rangle \quad (2.68)$$

von Null verschieden, die Matrix also tridiagonal, d. h.

$$\tilde{\mathbf{H}} = \begin{pmatrix} a_0 & b_1 & 0 & \dots & 0 \\ b_1 & a_1 & b_2 & \dots & 0 \\ 0 & b_2 & a_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & a_M \end{pmatrix}. \quad (2.69)$$

Da wir die Matrix $\tilde{\mathbf{H}}$ mittels der Zustände $|\Psi_i\rangle$ gewonnen haben können wir das Element $\tilde{H}_{0,0} = \langle \Psi_0 | \tilde{H} | \Psi_0 \rangle$ angeben, des Weiteren natürlich auch das Element

$$\begin{aligned} (z\mathbf{1} - \tilde{\mathbf{H}})_{0,0} &= z - \tilde{H}_{1,1} \\ &= \langle \Psi_0 | z\hat{1} - \hat{H} | \Psi_0 \rangle, \end{aligned} \quad (2.70)$$

wobei z eine komplexe Zahl ist. Wir sind allerdings nicht an $(z\mathbf{1} - \tilde{\mathbf{H}})_{i,j}$ interessiert, sondern an der Green-Funktion $(z\mathbf{1} - \tilde{\mathbf{H}})_{i,j}^{-1}$. Aus diesem Grunde schreiben wir nun zunächst allgemein

$$\sum_k (z\mathbf{1} - \tilde{\mathbf{H}})_{i,k} (z\mathbf{1} - \tilde{\mathbf{H}})_{k,j}^{-1} = \delta_{i,j}. \quad (2.71)$$

Wir definieren jetzt einen Vektor \vec{x} und einen Vektor \vec{e} der Form

$$x_i = (\mathbf{1} - \tilde{\mathbf{H}})_{i,0}^{-1} \quad (2.72)$$

$$e_i = \delta_{i,0} \quad (2.73)$$

x_0 ist mit dem Element $G_{0,0}$ der Green-Funktion äquivalent. Mit der Definition 2.72 erhalten wir ein Gleichungssystem der Form

$$\sum_k (z\mathbf{1} - \tilde{\mathbf{H}})_{i,k} x_k = e_i. \quad (2.74)$$

Wie in [90] diskutiert benutzen wir nun die Cramersche Regel (siehe dazu beispielsweise [98]), um eine Lösung für $x_0 = G_{0,0}$ zu erhalten. Diese besagt allgemein, dass ein Gleichungssystem der Form $\mathbf{A}\vec{x} = \vec{b}$ durch den Quotienten zweier Determinanten gelöst werden kann. \mathbf{A} ist dabei eine quadratische Matrix. x_i ist durch

$$x_i = \frac{\det \mathbf{A}^{i,\vec{b}}}{\det \mathbf{A}} \quad (2.75)$$

berechenbar, wobei $\mathbf{A}^{i,\vec{b}}$ die Matrix \mathbf{A} ist, in welcher die i -te Spalte durch den Vektor \vec{b} ersetzt wurde. Wir berechnen nun die Determinante der tridiagonalen Matrix \tilde{H} durch Rekursion. Sei dazu

$$D_n := \begin{vmatrix} z - a_n & b_{n+1} & 0 & \dots & 0 \\ b_{n+1} & z - a_{n+1} & b_{n+2} & \dots & 0 \\ 0 & b_{n+2} & z - a_{n+2} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & z - a_M \end{vmatrix}. \quad (2.76)$$

Eine Entwicklung nach der ersten Spalte liefert

$$D_n = (z - a_n)D_{n+1} - b_{n+1} \begin{vmatrix} b_{n+1} & b_{n+2} & \dots & 0 \\ 0 & z - a_{n+2} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & z - a_M \end{vmatrix} = (z - a_n)D_{n+1} - b_{n+1}^2 D_{n+2}. \quad (2.77)$$

Somit ist das Verhältnis aus D_{n+1} und D_n durch die Beziehung

$$\frac{D_{n+1}}{D_n} = \frac{1}{z - a_n - b_{n+1}^2 \frac{D_{n+2}}{D_{n+1}}}. \quad (2.78)$$

gegeben. Wir nutzen dies nun für die Berechnung von $x_0 = G_{0,0}$. Mit 2.75 gilt

$$G_{0,0} = \frac{\det \tilde{\mathbf{H}}^{0,\vec{e}}}{\det \tilde{\mathbf{H}}}. \quad (2.79)$$

$\det \tilde{\mathbf{H}}^{0,\vec{e}}$ ist aber genau D_0 wie man leicht erkennen kann, wenn man die nullte- Spalte von $\tilde{\mathbf{H}}$ durch \vec{e} ersetzt und dann die Determinante dieser Matrix nach dieser Spalte entwickelt. Somit ist

$$\begin{aligned} G_{0,0} &= \frac{D_0}{(z - a_0)D_0 - b_1^2 D_1} \\ &= \frac{1}{z - a_0 - b_1^2 \frac{D_1}{D_0}} \\ &= \frac{1}{z - a_0 - \frac{b_1^2}{z - a_1 - b_2^2 \frac{D_2}{D_1}}} \\ &= \vdots \end{aligned} \quad (2.80)$$

Die Kettenbruchentwicklung 2.80 kann dann ab einem bestimmten Iterationsschritt abgebrochen werden. Sie konvergiert in der Regel schnell mit steigender Anzahl der verwendeten Basiszustände $|\Psi_i\rangle$, welche die Größe der Matrix $\tilde{\mathbf{H}}$ angeben.

2.4 Configuration Interaction

Configuration Interaction (CI) ist eine Methode, welche von Quantenchemikern häufig verwendet wird. Sie ist die allgemeinste Methode, um Korrelationen zu beschreiben [90]. Wir geben hier einen ganz kurzen Überblick, da wir in Kapitel 4 ebenfalls eine CI-Methode vorstellen, welche sich allerdings von der hier diskutierten unterscheidet. Als Grundlagen verwenden wir dafür die Lehrbücher von Szabo und Ostlund [99] bzw. Fulde [90].

Im Gegensatz zu der Hartree-Fock (HF) Methode, in welcher nur eine Slaterdeterminante zur Beschreibung des Grundzustandes $|\Psi_0\rangle$ verwendet wird, wird im Falle von

CI eine Superposition von Slaterdeterminanten benutzt. Unter der Voraussetzung, dass man einen vollständigen, geeigneten Basissatz von Slaterdeterminanten benutzt, lässt sich damit im Prinzip der exakte Grundzustand und auch das komplette Anregungsspektrum durch Diagonalisieren der Matrix des Hamilton-Operators \hat{H} , gegeben durch $H_{i,j} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$ bestimmen. Hierbei bezeichnet $|\Phi_i\rangle$ die i-te Slaterdeterminante des Basissatzes.

Ein wesentliches Problem von CI ist allerdings, dass die Anzahl der zu betrachtenden N-Teilchenbasiszustände mit $\binom{N_\varphi}{N}$ wächst. N_φ ist dabei die Anzahl der Einteilchenorbitale. Daher sind vollständige CI-Rechnungen (full CI) nur für kleine Systeme möglich. Aufgrund dieser Problematik berücksichtigt man zur Beschreibung von komplexeren Systemen nur Determinanten bis zu einem gewissen Anregungsgrad. Ist beispielsweise $|\Phi_0\rangle$ die Slaterdeterminante des HF-Systems, dann lässt sich eine Slaterdeterminante mit Anregungsgrad 1 (Singles) über die Gleichung $\hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta |\Phi_0\rangle$, eine Slaterdeterminante mit Anregungsgrad 2 (Doubles) über $\hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\gamma \hat{c}_\delta |\Phi_0\rangle$ angeben. Allgemein schreibt man

$$|\Psi_0\rangle = \left(z_0 + \sum_{\alpha,\beta} z_{\beta}^{\alpha} \hat{c}_{\alpha}^{\dagger} \hat{c}_{\beta} + \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} z_{\gamma\delta}^{\alpha\beta} \hat{c}_{\alpha}^{\dagger} \hat{c}_{\beta}^{\dagger} \hat{c}_{\gamma} \hat{c}_{\delta} + \dots \right) |\Phi_0\rangle. \quad (2.81)$$

Werden beispielsweise für die Berechnung nur Einfach- und Doppelanregungen berücksichtigt dann spricht man von “singly and doubly excited CI” was man mit SDCI abkürzt. Wenn man eine vollständige CI-Rechnung durchführt, dann erhält man nur die beste Lösung in Bezug auf den vorliegenden Basissatz. Darüber hinaus gibt es die sogenannte “Multiconfiguration Self-Consistent Field” -Methode (MCSCF). MCSCF optimiert sowohl die Entwicklungskoeffizienten als auch den vorliegenden Basissatz.

2.5 Modellsysteme in der Vielteilchentheorie

Zum besseren Verständnis von Materialeigenschaften kann man sich Modellsystemen bedienen. Sie können des Weiteren dazu benutzt werden, um eine Theorie zu überprüfen, bevor man sie auf das reale System anwendet. Zu den bekanntesten Vielteilchenmodellsystemen gehören das Heisenbergmodell [100], welches zur Studie von Magnetismus eingesetzt werden kann, das Hubbard-Modell [53–55] und das Anderson-Störstellenmodell [70]. Hier soll nur auf die beiden letztgenannten näher eingegangen werden.

2.5.1 Hubbard Modell

“The model is like a chameleon...”

(Zitat aus [101])

Für den folgenden Überblick wurden [101], [76] und [102] als Anregung herangezogen. Das 1963 von Hubbard, Kanamori und Gutzwiller [53–55] vorgeschlagene Modellsystem ist eines der wichtigsten Modellsysteme in der theoretischen Physik [103]. Es wird zur

Studie von Metall-Isolatorübergängen, Bandmagnetismus, Hochtemperatursupraleitung oder auch zur Studie von Festkörpern mit schmalen Energiebändern eingesetzt [83]. Der Hamilton-Operator des Hubbard-Modells hat allgemein die Gestalt

$$\hat{H}^{\text{Hub}} = \hat{T} + \hat{V}^{\text{ext}} + \sum_R \hat{W}_R. \quad (2.82)$$

Hierbei kennzeichnet der Index R den Gitterplatz und \hat{W}_R die Coulomb-Wechselwirkung an diesem. Anhand von Gleichung 2.82 erkennen wir die wesentliche Idee des Modells, nämlich die Coulomb-Wechselwirkung auf “on-site” Terme zu beschränken. Der Grund dafür ist, dass die “off-site” Elemente des U-Tensors im Verhältnis zu den “on-site” Beiträgen relativ klein sind (siehe Tabelle 2.1).

Nun stellen wir einen Spezialfall von 2.82 vor, die ursprünglich vorgeschlagene Näherung eines schmalen s-Bandes. In diesem Fall lässt sich \hat{H}^{Hub} mit Hilfe der Hüpf-Amplitude $t_{R,R'}$ (Gleichung 2.29) bzw. dem U-Parameter (2.30) in zweiter Quantisierung schreiben als

$$\hat{H}^{\text{Hub}} = \sum_{R,R'} \sum_{\sigma} t_{R,R'} \hat{c}_{R\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{R'\sigma} + U \sum_R \hat{n}_{R\uparrow} \hat{n}_{R\downarrow}. \quad (2.83)$$

Auf dem Gitterplatz R sind also nur die Konfigurationen $|00\rangle$ (leerer Platz), $\hat{c}_{\sigma}^{\dagger}|00\rangle$ (Einfachbesetzung mit Spin σ) oder $\hat{c}_{\uparrow}^{\dagger}\hat{c}_{\downarrow}^{\dagger}|00\rangle$ (Doppelbesetzung) möglich.

Eine weitere Vereinfachung von 2.83 ergibt sich, wenn für die Hüpf-Amplitude $t_{R,R'}$ angenommen wird, dass diese für nächste Nachbarplätze konstant, nämlich $-t$ ist und sonst verschwindet. Es ergibt sich

$$\hat{H}^{\text{Hub}} = -t \sum_{\langle R,R' \rangle} \sum_{\sigma} \hat{c}_{R\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{R'\sigma} + U \sum_R \hat{n}_{R\uparrow} \hat{n}_{R\downarrow}, \quad (2.84)$$

wobei $\langle R, R' \rangle$ kennzeichnet, dass sich hier auf nächste Nachbarplätze beschränkt wird.

Die Näherung eines schmalen s-Bandes ist dann gerechtfertigt, wenn sich nur dieses Band in der Nähe der Fermi-Energie befindet und alle anderen weit darunter oder darüber [76]. Dieser Spezialfall ist natürlich nicht immer gegeben und aus diesem Grunde ist es nützlich, auch mehrere Bänder in die Betrachtung mit einzubeziehen. Man spricht dann allgemein vom Multiband-Hubbard Modell.

Für das Hubbard Modell gibt es im Moment nur eine exakte allgemeine analytische Lösung. Diese stammt von Lieb und Wu mit Hilfe des Bethe-Ansatzes [104] für den Einbandfall in einer Dimension. Eine weitere Lösung liefert die dynamische Molekularfeldtheorie (DMFT) [73, 74] (siehe Kapitel 2.6) im Grenzfall von unendlich vielen Dimensionen indirekt durch eine Abbildung des Hubbard Modells auf das “single-impurity” Anderson-Modell (SIAM).

Eindimensionale Systeme von wechselwirkenden Elektronen sind sogenannte Luttinger-Flüssigkeiten [105]. Im Gegensatz zu einer Fermiflüssigkeit, deren Besetzungszahlen aufgetragen über k auch im wechselwirkenden Fall eine Diskontinuität an der Fermikante aufweist, findet man bei einer Luttingerflüssigkeit kontinuierliches Verhalten. Allerdings

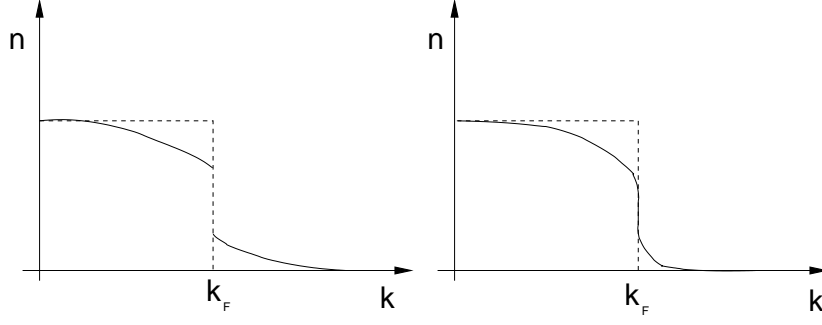


Abbildung 2.1: Besetzungszahlen einer Fermi- (links) bzw. Luttingerflüssigkeit (rechts) bei $T=0$ im Vergleich zueinander. Gestrichelt ist das Resultat im nicht-wechselwirkenden Fall eingezeichnet. Die Besetzungszahlen sind im wechselwirkenden Fall von Null bzw. Eins verschieden. Im Falle der Fermiflüssigkeit findet man eine Diskontinuität der Kurve an der Fermikante, im Falle der Luttingerflüssigkeit eine unendlich hohe Steigung.

kann man zeigen, dass bei dieser die Steigung an der Fermikante unendlich groß wird. Hierzu sei auch auf Abbildung 2.1 verwiesen.

Das Lieb-Mattis Theorem [106] liefert eine allgemeine Aussage über die magnetischen Eigenschaften von eindimensionalen Systemen, in welchen sich auf Hüpf-Terme nächster Nachbarn beschränkt wird. Es besagt, dass der Grundzustand eines solchen Systems immer ein Singulett ist, falls eine gerade Anzahl von Elektronen vorliegt, und immer ein Dublett im Fall einer ungeraden Elektronenanzahl (siehe auch Anhang B.2).

Einen approximativen Zugang zum Auffinden des Grundzustandes von 2.83 liefert die Gutzwiller-Wellenfunktion [53, 107, 108]. Sei dazu $|\Phi_0\rangle$ eine Einteilchenproduktwellenfunktion, g ein von U abhängiger Variationsparameter und \hat{D}_R der Operator der Doppelbesetzung am Ort R , definiert über die Gleichung

$$\hat{D}_R := \hat{n}_{R\uparrow}\hat{n}_{R\downarrow}. \quad (2.85)$$

Dann lässt sich die Gutzwiller-Wellenfunktion wie folgt schreiben

$$\begin{aligned} |\Psi_G\rangle &= g^{\sum_R \hat{D}_R} |\Phi_0\rangle = e^{\ln(g) \sum_R \hat{D}_R} |\Phi_0\rangle \\ &= \prod_R (1 + (g-1)\hat{D}_R) |\Phi_0\rangle. \end{aligned} \quad (2.86)$$

Mit Hilfe der Variation von g lässt sich also eine Anzahl von den ungünstigen Doppelbesetzungen aus der Variationswellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ entfernen.

Gleichung 2.86 definiert die Gutzwiller-Wellenfunktion für den Einbandfall. Eine entsprechende Verallgemeinerung auf den Mehrbandfall wurde von Bünnemann et. al. [109, 110] gefunden. In dieser Verallgemeinerung existiert ein Variationsparameter für jede mögliche atomare Konfiguration.

Im Grenzfall von unendlich vielen Dimensionen ist eine analytische Auswertung der

Symbol	U-Tensor	Größe
U	$U_{R\sigma,R\sigma',R\sigma,R\sigma'}$	$\approx 20 \text{ eV}$
V	$U_{R\sigma,(R+R')\sigma',R\sigma,(R+R')\sigma'}$	$\approx 6 \text{ eV}$
X	$U_{R\sigma,R\sigma',R\sigma,(R+R')\sigma'}$	$\approx 0.5 \text{ eV}$
W	$U_{R\sigma,R\sigma',(R+R')\sigma,(R+R')\sigma'}$	$\approx 0.025 \text{ eV}$

Tabelle 2.1: Größe der Elemente des U-Tensors nach [54] gefunden in [111]. R' soll einen nächsten Nachbarplatz von R kennzeichnen. Für die Definition des U-Tensors siehe 2.27.

Gutzwiller-Wellenfunktion sowohl für den Einbandfall [111] als auch für den Multibandfall [109, 110] möglich. Für den Einbandfall wollen wir die variationelle Grundzustandsenergie in diesem Grenzfall angeben [76, 111]

$$\frac{\langle \Psi_G | \hat{H}^{\text{Hub}} | \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle} = \sum_{\sigma} \sum_{R \neq R'} t_{R,R'} \sqrt{q_{R\sigma}} \sqrt{q_{R'\sigma}} \langle \Phi_0 | \hat{c}_{R\sigma}^\dagger \hat{c}_{R'\sigma} | \Phi_0 \rangle + U \sum_R \bar{d}_R. \quad (2.87)$$

Der Faktor $q_{R\sigma}$, definiert durch

$$q_{R\sigma} := \frac{\sqrt{(1 - n_{R;0} + \bar{d}_R)(n_{R\sigma;0} - \bar{d}_R)} + \sqrt{\bar{d}_R(n_{R-\sigma;0} - \bar{d}_R)}}{\sqrt{n_{R\sigma;0}(1 - n_{R\sigma;0})}} \quad (2.88)$$

mit

$$\bar{d}_R := \frac{1}{N_R} \sum_R \langle \Psi_G | \hat{D}_R | \Psi_G \rangle \quad (2.89)$$

$$n_{R\sigma;0} := \langle \Phi_0 | \hat{c}_{R\sigma}^\dagger \hat{c}_{R\sigma} | \Phi_0 \rangle \quad (2.90)$$

$$n_{R;0} = n_{R\sigma;0} + n_{R-\sigma;0} \quad (2.91)$$

renormiert hierbei die kinetische Energie. N_R gibt die Gesamtzahl der Gitterplätze an, d. h. \bar{d}_R ist die mittlere Doppelbesetzung pro Gitterplatz.

Durch $q_{R\sigma}$ wird die Beweglichkeit der Elektronen variiert. Bei halber Füllung konnten Brinkmann und Rice [112] zeigen, dass $q_{R\sigma}$ ab einem kritischen U-Wert verschwindet und es somit zu einem Metall-Isolatorübergang kommt. Allgemein gilt, dass die Funktion $|\Psi_G\rangle$ das System sowohl im nichtwechselwirkenden als auch im atomaren Grenzfall gut beschreibt. Aus diesem Grunde ist sie nicht nur für Modellsysteme sondern auch für reale Systeme höchst interessant. In den letzten Jahren gab es deswegen Anstrengungen, eine Gutzwiller-Dichtefunktionaltheorie zu entwickeln. Eine solche Kombination wurde kürzlich von Deng et. al. [113] publiziert.

2.5.2 Diskussion des Hubbard-Dimers

In Abschnitten des Kapitels 4 werden wir Hubbard-Ketten genauer untersuchen. Obwohl es sich hierbei um sehr einfache Systeme handelt, lässt sich aus ihnen viel lernen, da die

HF-Beschreibung für solche Systeme versagt. Dies wollen wir im Folgenden anhand des Hubbard-Dimers genauer diskutieren.

Der Hamilton-Operator des Hubbard-Dimers lautet

$$\hat{H} = -t(\hat{c}_{1\uparrow}^\dagger \hat{c}_{2\uparrow} + \hat{c}_{2\uparrow}^\dagger \hat{c}_{1\uparrow} + \hat{c}_{1\downarrow}^\dagger \hat{c}_{2\downarrow} + \hat{c}_{2\downarrow}^\dagger \hat{c}_{1\downarrow}) + U(\hat{n}_{1\uparrow} \hat{n}_{1\downarrow} + \hat{n}_{2\uparrow} \hat{n}_{2\downarrow}). \quad (2.92)$$

Durch exakte Diagonalisierung kann der Grundzustand des obigen Operators leicht angegeben werden. Für $U=0$ ist dieser gegeben durch

$$|\Psi_0^{U=0}\rangle = \frac{1}{2} \left(\hat{c}_{1\uparrow}^\dagger \hat{c}_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle - \hat{c}_{1\downarrow}^\dagger \hat{c}_{2\uparrow}^\dagger |0\rangle \right) + \frac{1}{2} \left(\hat{c}_{1\uparrow}^\dagger \hat{c}_{1\downarrow}^\dagger |0\rangle + \hat{c}_{2\uparrow}^\dagger \hat{c}_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle \right). \quad (2.93)$$

Betrachten wir nun den Grundzustand $|\Psi_0\rangle$ bei festem t und variablem U , dann muss der “ionische” Anteil des Grundzustandes, beschrieben durch die Slaterdeterminanten

$$|\Phi_1\rangle = \hat{c}_{1\uparrow}^\dagger \hat{c}_{1\downarrow}^\dagger |0\rangle \quad (2.94)$$

$$|\Phi_2\rangle = \hat{c}_{2\uparrow}^\dagger \hat{c}_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle \quad (2.95)$$

mit steigendem U immer kleiner werden, da die beiden Slaterdeterminanten dann energetisch unvorteilhaft werden. Für $U \rightarrow \infty$ erhält man den Grundzustand

$$|\Psi_0^{U \rightarrow \infty}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{c}_{1\uparrow}^\dagger \hat{c}_{2\downarrow}^\dagger - \hat{c}_{1\downarrow}^\dagger \hat{c}_{2\uparrow}^\dagger) |0\rangle. \quad (2.96)$$

Der obige Zustand ist aufgrund des Lieb-Mattis Theorems [106] ein Singulett, wie man auch leicht mit Hilfe der Spinoperatoren \hat{S}^2 bzw. \hat{S}_z (siehe hierzu B.2) nachrechnen kann. Für die Tatsache, dass die Slaterdeterminanten $\hat{c}_{1\downarrow}^\dagger \hat{c}_{2\uparrow}^\dagger |0\rangle$ bzw. $\hat{c}_{1\uparrow}^\dagger \hat{c}_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle$ für große Wechselwirkungen dominieren, existiert in der Quantenchemie ein Analogon, nämlich die Dissoziation von Wasserstoff. Hier wird die Frage diskutiert, wie die Gestalt der Wellenfunktion aussehen muss, wenn man den Abstand R der beiden Wasserstoffatome gegen unendlich streben lässt. Dies wird mit dem Stichwort “left-right correlation” bezeichnet. Befindet sich ein Elektron auf der linken Seite, dann ist das Andere mit hoher Wahrscheinlichkeit auf der rechten Seite.

In der Literatur findet man nun zwei Beispiele für den Dissoziations-Grenzfall von Wasserstoff, nämlich die beschränkte (restricted Hartree-Fock [RHF]) und einmal die unbeschränkte (unrestricted Hartree-Fock [UHF]) Hartree-Fock Lösung (siehe dazu die Lehrbücher [18] bzw. [99]). Im Falle der RHF wird angenommen, dass die Gestalt der Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_{i\sigma}(\vec{r})$ unabhängig von σ sind, d. h. $\varphi_{i\uparrow}(\vec{r})$ ist gleich $\varphi_{i\downarrow}(\vec{r})$. Im unbeschränkten Fall (UHF) gilt dies hingegen nicht. Die RHF liefert nun für $R \rightarrow \infty$ eine Lösung, wobei wie in $|\Psi_0^{U=0}\rangle$ (siehe Gleichung 2.93) die Determinanten 2.94 mit gleichem Anteil beigemischt sind wie die Determinanten $\hat{c}_{1\downarrow}^\dagger \hat{c}_{2\uparrow}^\dagger |0\rangle$ bzw. $\hat{c}_{1\uparrow}^\dagger \hat{c}_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle$. Dies ist aufgrund der starken Überschätzung der Wechselwirkungsenergie eine nicht zufriedenstellende Lösung. UHF liefert zwar die korrekte Energie für $R \rightarrow \infty$, allerdings erhält man eine Wellenfunktion, welche zu 50 Prozent aus einem Singulett und einem Triplett besteht. Dies steht im Widerspruch zu dem Theorem von Lieb und Mattis [106], wonach die Wellenfunktion ein reiner Singulett sein muss.

2.5.3 Kondo-Effekt und Anderson Modell

Schwere Fermionen: Festkörper, deren spezifische Wärme wesentlich größer ist als diejenige eines gewöhnlichen Metalls. Die effektive Masse ist ebenfalls stark überhöht. Beispielsweise sind dies Verbindungen des Cers wie CeCu_6 oder Uranverbindungen wie UPt_3 [114].

Für diesen historischen Überblick über den Kondo-Effekt wurde Hewsons Buch [114] verwendet, des Weiteren [101] und auch der Artikel [115] wurde als Ergänzung herangezogen.

Bei der Untersuchung einer verunreinigten Goldprobe fanden de Haas et. al. 1934 [116] ein Minimum des elektrischen Widerstandes. Bei einer weiteren Reduzierung der Temperatur erhöhte sich der Widerstand wieder. Dieser Effekt zeigte sich auch bei anderen Materialien. Dies ist ungewöhnlich, da sich der Widerstand eines Metalls bei tiefen Temperaturen aufgrund der Elektron-Phononstreuung üblicherweise proportional zu T^5 verhält (Bloch'sches T^5 Gesetz), bzw. beim Übergang in den supraleitenden Zustand ganz verschwindet. Eine erste Erklärung dieses Verhaltens lieferte Kondo im Jahre 1964 [117]. Er führte dieses Verhalten auf die Spin-Flip-Streuung von Leitungselektronen an magnetischen Störstellen zurück, indem er das s-d-Modell (Kondo-Modell) störungstheoretisch untersuchte. Seine Beschreibung berücksichtigte Terme 3. Ordnung des im Modell enthaltenen Kopplungsparameters J , welche die korrekte Vorhersage eines Minimums lieferte. Sie sagte allerdings auch die unphysikalische Divergenz des Widerstandes bei $T \rightarrow 0$ voraus. Der Grund dafür ist ein Term der Form $\ln(\frac{1}{\beta_T D})$, wobei D die Bandbreite kennzeichnet und β_T proportional zu $\frac{1}{T}$ ist (siehe Definition B.14 in Anhang B.3). Die Diskrepanz zwischen dem Experiment und der theoretischen Beschreibung von Kondo wird als Kondopproblem bezeichnet und ist auf den Zusammenbruch der Störungstheorie bei der sogenannten Kondo-Temperatur T_K zurückzuführen. T_K ist dabei durch (vergleiche beispielsweise [114])

$$T_K \sim D e^{-\frac{1}{J\rho_0}} \quad (2.97)$$

erklärt, wobei ρ_0 die Zustandsdichte an der Fermikante angibt.

Durch die sogenannte “poor man’s scaling” Hypothese von Anderson [118] konnte ein wesentlicher Fortschritt beim Verständnis des Kondoproblems erzielt werden. Anderson erkannte, dass höhere Anregungen aufgrund der logarithmischen Abhängigkeit der Störungsreihe von der Bandbreite D nicht einfach eliminiert werden sollten. Seine Idee war nun eine Reduzierung der Bandbreite bei gleichzeitiger Renormierung des Kopplungsterms J .

Andersons “scaling” beinhaltet noch Störungstheorie. Wilson entwickelte hingegen, aufbauend auf den Ideen von Anderson, eine nichtstörungstheoretische Methode, die numerische Renormalisierungsgruppe (NRG) [119]. Sie löste das Kondo-Problem vollständig. Wilson wurde 1982 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

Wir diskutieren nun noch ausführlicher das von Anderson entwickelte Störstellenmodell [70]. Dieses kann für schwache Hybridisierung mit Hilfe der Schrieffer-Wolff Transformation [120] auf das Modell von Kondo abgebildet werden. Das Anderson-Modell steht

heute unter Anderem im Zusammenhang mit DMFT [73, 74] (siehe Kapitel 2.6) im Blickpunkt des Interesses der Forschung.

Die prinzipielle Idee des Anderson-Modells ist die Separation der elektronischen Freiheitsgrade in lokalisierte und delokalisierte. Der Hamilton-Operator dieses Modellsystems besteht dann im Wesentlichen aus den jeweiligen Einteilchentermen für beide Subsysteme, einem Hybridisierungsterm und einem Wechselwirkungsterm, wobei der Wechselwirkungsterm nur die Wechselwirkung der lokalisierten Elektronen enthält, da die Wechselwirkung der delokalisierten Elektronen vernachlässigt wird. Definieren wir $\hat{c}_{k\sigma}^\dagger$ als den erzeugenden Operator eines delokalisierten Elektrons und $\hat{f}_{d\sigma}^\dagger$ als den erzeugenden Operator eines lokalisierten Elektrons an der Störstelle d, dann lässt sich der Hamilton-Operator des Anderson Modells wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{\text{And}} = & \sum_k \sum_\sigma \varepsilon_k \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma} + \sum_d \sum_\sigma \varepsilon_d \hat{f}_{d\sigma}^\dagger \hat{f}_{d\sigma} + \sum_{d,k} \sum_\sigma V_{k,d}^h (\hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{f}_{d\sigma} + \hat{f}_{d\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma}) \\ & + U \sum_d \hat{f}_{d\uparrow}^\dagger \hat{f}_{d\uparrow} \hat{f}_{d\downarrow}^\dagger \hat{f}_{d\downarrow}. \end{aligned} \quad (2.98)$$

$V_{k,d}^h$ beschreibt hierbei die Hybridisierungsstärke beider Systeme. Beschränkt man nun die Anzahl der Störstellen d auf eine einzige Störstelle d_0 , dann spricht man vom Single-Impurity-Anderson-Modell (SIAM). Bei periodischer Anordnung der Störstellen verwendet man das Kürzel PAM (periodisches Anderson-Modell). Im Folgenden wollen wir uns auf den erstgenannten Fall beschränken.

Um wesentliche Eigenschaften des SIAM's deutlich zu machen, diskutieren wir zunächst einen einfachen Spezialfall, welcher in praktisch identischer Form auch in Fuldes Buch [90] zu finden ist. Hierzu nehmen wir an, dass unsere einzelne Störstelle nur an ein einziges "Bad"-Orbital gekoppelt ist, was den obigen Hamilton-Operator 2.98 wesentlich vereinfacht

$$\hat{H} = \varepsilon_k \sum_\sigma \hat{c}_\sigma^\dagger \hat{c}_\sigma + \varepsilon_d \sum_\sigma \hat{f}_\sigma^\dagger \hat{f}_\sigma + V \sum_\sigma (\hat{c}_\sigma^\dagger \hat{f}_\sigma + \hat{f}_\sigma^\dagger \hat{c}_\sigma) + U \hat{f}_\uparrow^\dagger \hat{f}_\uparrow \hat{f}_\downarrow^\dagger \hat{f}_\downarrow. \quad (2.99)$$

Dieser "Anderson- Dimer" wird uns in unseren später diskutierten RDMFT- Rechnungen (siehe Kapitel 4.7) noch begegnen.

Wie Fulde [90] diskutieren wir nun den Fall halbe Füllung, d. h. die Zahl der Elektronen ist zwei. Setzen wir in einem ersten Schritt die Hybridisierungsstärke V auf 0, dann ist der Grundzustand des Systems mit einer Störstelle vierfach entartet. Er besteht aus dem Singulett

$$|\Psi_{S=0;V=0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{c}_\uparrow^\dagger \hat{f}_\downarrow^\dagger - \hat{c}_\downarrow^\dagger \hat{f}_\uparrow^\dagger)|0\rangle \quad (2.100)$$

und dem Triplett

$$\begin{aligned} |\Psi_{S=1}^1\rangle &= \hat{f}_\uparrow^\dagger \hat{c}_\uparrow^\dagger |0\rangle \\ |\Psi_{S=1}^0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{f}_\uparrow^\dagger \hat{c}_\downarrow^\dagger + \hat{f}_\downarrow^\dagger \hat{c}_\uparrow^\dagger)|0\rangle \\ |\Psi_{S=1}^{-1}\rangle &= \hat{f}_\downarrow^\dagger \hat{c}_\downarrow^\dagger |0\rangle, \end{aligned} \quad (2.101)$$

jeweils mit der Grundzustandsenergie $E_0 = \varepsilon_k + \varepsilon_d$. Für die weitere Diskussion wird noch den ersten angeregten Zustand des Systems benötigt, welcher ebenfalls ein Singulett ist. Es handelt sich um den reinen “Bad-Zustand” $|\Psi_{e=1;V=0}^B\rangle = \hat{c}_\uparrow^\dagger \hat{c}_\downarrow^\dagger |0\rangle$, dessen Energie $E = 2\varepsilon_k$ ist. Gilt nun $V \neq 0$, dann hybridisiert der Singulett-Zustand $|\Psi_{S=0;V=0}\rangle$ mit dem ersten angeregten Zustand, dem Singulett $|\Psi_{e=1;V=0}^B\rangle$ und die vierfache Entartung des Grundzustandes wird aufgehoben. Die Triplet-Zustände verändern sich nicht. Angemerkt sei, dass der Einfluss des Zustandes $|\Psi_{e=2}\rangle = \hat{f}_\uparrow^\dagger \hat{f}_\downarrow^\dagger |0\rangle$ verschwindet, da $U \rightarrow \infty$ vorausgesetzt wird.

Der Grundzustand kann nun mit der Forderung $\frac{V}{\varepsilon_k - \varepsilon_d} \ll 1$ durch

$$|\Psi_{S=0;V \neq 0}\rangle = \left[1 - \frac{V}{2(\varepsilon_k - \varepsilon_d)}\right] |\Psi_{S=0;V=0}\rangle - \frac{\sqrt{2}V}{\varepsilon_k - \varepsilon_d} |\Psi_{e=1;V=0}^B\rangle \quad (2.102)$$

angegeben werden. Der angeregte Zustand $|\Psi_{e=1;V=0}^B\rangle = \hat{c}_\uparrow^\dagger \hat{c}_\downarrow^\dagger |0\rangle$ verändert sich ebenfalls und wird zu

$$|\Psi_{e=1;V \neq 0}^B\rangle = \left[1 - \frac{V}{2(\varepsilon_k - \varepsilon_d)}\right] |\Psi_{e=1;V=0}^B\rangle + \frac{\sqrt{2}V}{\varepsilon_k - \varepsilon_d} |\Psi_{S=0;V=0}\rangle. \quad (2.103)$$

Durch die Hybridisierung wird die Grundzustandsenergie um $\frac{2V^2}{\varepsilon_k - \varepsilon_d}$ abgesenkt und liegt dementsprechend genau um diesen Betrag unterhalb des unveränderten Triplets.

Die kleine Energiedifferenz zwischen Singulett und Triplet ist für die physikalischen Eigenschaften des Systems bei tiefen Temperaturen wesentlich. In diesem Fall ist die Anregung des Spinfreiheitsgrades, also die Anregung des nichtmagnetischen Grundzustandes in einen Triplet-Zustand möglich. Im Falle höherer Temperaturen wird hingegen dieser kleine energetische Unterschied zwischen dem Grundzustand und dem Triplet unerheblich und die Anregung in den “reinen Badzustand” $|\Psi_{e=1;V=0}^B\rangle = \hat{c}_\uparrow^\dagger \hat{c}_\downarrow^\dagger |0\rangle$ wichtig. Eine solche Anregung wird als “Ladungsfreiheitsgrad” bezeichnet, da in diesem Fall das Elektron die Störstelle verlässt.

Wie in Fulde [90] verweisen wir nun noch auf den Zusammenhang zwischen dem Resultat für den Anderson-Dimer und einem Ansatz von Yosida [121] bzw. Varma und Yafet [122] für die Wellenfunktion des kompletten Anderson-Modells. Bezeichnet $|\Psi^B\rangle$ den ungestörte Bad-Zustand (vergleichbar mit $|\Psi_{e=1;V=0}^B\rangle = \hat{c}_\uparrow^\dagger \hat{c}_\downarrow^\dagger |0\rangle$), dann ist $\hat{f}_{d\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma} |\Psi^B\rangle$ ein Zustand, welcher das Bad mit einem Loch mit den Quantenzahlen k und σ und eine mit dem Spin σ besetzte Störstelle d repräsentiert. Der Ansatz für die Grundzustandswellenfunktion des Anderson Modells, bezeichnet mit $|\Psi^{YVY}\rangle$, ist nun eine Superposition von $|\Psi^B\rangle$ und einer Linearkombination von $\hat{f}_{d\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma} |\Psi^B\rangle$, d. h. die Variationswellenfunktion hat die Gestalt

$$|\Psi^{YVY}\rangle = A \left(\sum_{k,d,\sigma} a(k) \hat{f}_{d\sigma}^\dagger \hat{c}_{k,\sigma} + 1 \right) |\Psi^B\rangle. \quad (2.104)$$

$|\Psi^{YVY}\rangle$ beschreibt ein Singulett. Im Vergleich zu der Energie eines Multipletts ist dessen Energie niedriger, wobei der Energiegewinn des Singuletts durch $k_B T_K$ beschrieben wird. Hierbei ist k_B die Boltzmannkonstante und T_K die Kondotemperatur.

Für die lokale Spektraldichte des Anderson Modells findet man eine typische 3-Peak-Struktur (siehe auch Abbildung 2.2). Sie besteht aus dem unteren und dem oberen

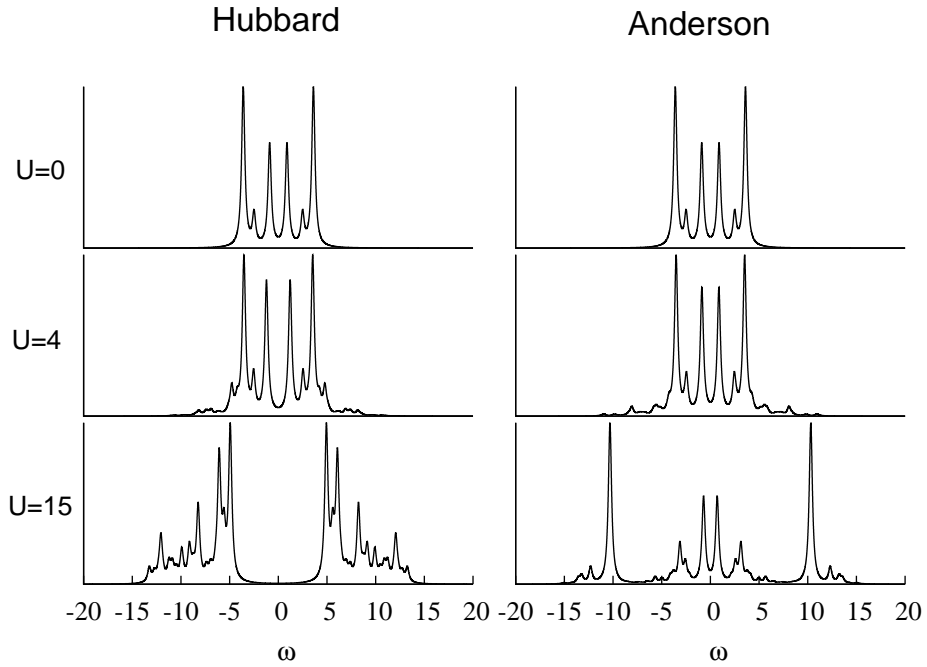


Abbildung 2.2: Lokale Spektraldichten der 6-Platz Hubbard- bzw. Anderson-Kette im Vergleich bei unterschiedlichen Wechselwirkungsstärken und fester Hüpf-Amplitude $t=-2$. Die Störstelle des Anderson- Modells liegt auf dem dritten Gitterplatz von links. Zu erkennen ist, dass beide Spektraldichten im nichtwechselwirkenden Grenzfall identisch sind und bei $U=4$ nur kleine Unterschiede vorliegen. Bei $U=15$ ist bei der Spektraldichte des Anderson-Modells ein Peak an der Fermi-Kante sichtbar, welcher sich für ein unendlich ausgedehntes System zu einem “Kondo Peak” entwickelt. Anders ist die Situation bei der Hubbard Kette, bei welcher bei gleicher Wechselwirkung nur zwei Hubbard-Bänder zu finden sind (“Mott-Isolator”).

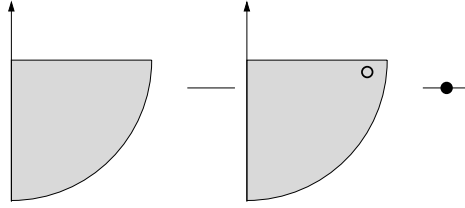


Abbildung 2.3: Typische bildliche Darstellung der Variationswellenfunktion zur Beschreibung des Anderson-Modells (siehe beispielsweise die Lehrbücher [90] oder auch [125]). Nach einer Idee von Yosida [121] bzw. Varma und Yafet [122] besteht die Wellenfunktion aus der reinen Wellenfunktion des Bades (linkes Bild) und einer Superposition aus Slaterdeterminanten, welche eine besetzte Störstelle und eine unbesetzte Stelle des Bades aufweisen (rechtes Bild). Siehe hierzu auch Gleichung 2.104.

Hubbard-Band und weist in der Nähe des Fermi-Niveaus einen scharfen Peak auf, welcher als Abrikosov-Suhl-Resonanz oder auch Kondo-Resonanz [123] bezeichnet wird. Physikalisch hängt diese Resonanz mit Spin-Flip-Streuprozessen zusammen. Veranschaulichen kann man sich die Situation wenn man sich vorstellt, dass ein up-Elektron auf einer einfach besetzten Störstelle ins Bad tunnelt und gleichzeitig, also virtuell, ein Elektron mit spin down von dem Bad auf die Störstelle [115]. Es sei angemerkt, dass dies nur ein einfaches Bild ist und kein echter, realer Ladungstransfer stattfindet. Da sich real die Besetzung des lokalen Niveaus nicht ändert, kosten diese Streuprozesse keine Energie, führen aber zu einer Phasenverschiebung der Bad-Zustände. Diese lässt sich im Sinne der Streutheorie (siehe z. B. [124]) mit einer Resonanz in der Streumatrix verbinden, welche wiederum mit einer entsprechenden Resonanz in der lokalen Zustandsdichte verknüpft ist [114].

2.6 Dynamische Molekularfeldtheorie

Unter der dynamischen Molekularfeldtheorie (DMFT) versteht man allgemein ein Näherungsverfahren für Hubbardmodelle auf einem diskreten Gitter, bestehend aus einer selbstkonsistenten Abbildung eines Gittermodells auf ein Störstellenmodell [126]. Ein wesentlicher Schritt zur Entwicklung der DMFT geht auf Metzner und Vollhardt [73] zurück, welche im Jahre 1989 den Grenzfall unendlich vieler Dimensionen für die Beschreibung korrelierter Elektronen einführten [127]. Die Beschreibung eines Modellsystems wie des Hubbard Modells vereinfacht sich in diesem Grenzfall erheblich, da die Selbstenergie des Modells rein lokal wird [128].

Der Grenzfall hoher Dimensionen scheint zunächst wirklichkeitsfern zu sein. Metzner und Vollhardt [73] bemerkten allerdings, dass selbst der dreidimensionale Fall durch $d \rightarrow \infty$ recht gut approximiert wird.

Georges und Kotliar [74] und parallel dazu Jarell [129] bildeten 1992 das Hubbard-

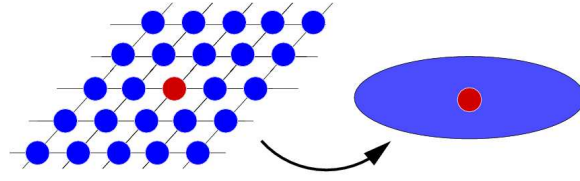


Abbildung 2.4: Illustration der DMFT-Methode. Das Gittermodell (links dargestellt) wird dabei auf ein “single-site Anderson-impurity”-Modell (rechts) selbstkonsistent abgebildet. Hierbei ist die Störstelle (gekennzeichnet mit rot) an ein Bad (blau) gekoppelt. Die Abbildung wird im Grenzfalle von unendlich vielen Dimensionen exakt (siehe Text).

Modells auf das “single-site Anderson-impurity” Modell selbstkonsistent ab (siehe auch Bild 2.4 zur Illustration). Diese Abbildung wird im unendlichdimensionalen Grenzfalle exakt. Damit lässt sich das Hubbard-Modell mit den Standardlösungsverfahren des Störstellenmodells behandeln. Dies sind neben der Quanten-Monte-Carlo Methode (QMC) (häufig wird Hirsch und Fye [130] verwendet, wobei in den letzten Jahren sogenannte “Continues-Time” Monte-Carlo Methoden auf dem Vormarsch sind [siehe [131] für einen Rückblick]) [129] beispielsweise exakte Diagonalisierung (ED) [132], die “Non-Crossing Approximation” (NCA) [133, 134] oder die numerische Renormalisierungsgruppe [135].

Historisch sei angemerkt, dass man Ideen der DMFT-Methode schon früher findet wobei hier die Arbeit von Kuramoto [136] aus dem Jahre 1985 bzw. der Beitrag von Brandt und Mielsch [137] zum Falicov-Kimball-Modell aus dem Jahre 1989 zu nennen sind.

In der klassischen Molekularfeldtheorie reduziert man das Vielteilchenproblem auf ein Einteilchenproblem. Betrachtet man speziell einen Gitterplatz, dann bedeutet dies, dass man dessen Umgebung durch ein gemitteltes Feld beschreibt. Dieses Feld wird zu Ehren von Pierre Weiss auch als Weiss-Feld bezeichnet, welcher diese Vorgehensweise erstmalig vorschlug. Im klassischen Fall ist das Weiss-Feld allerdings zeit- bzw. energieunabhängig, also statisch. Im Falle der DMFT gilt dies hingegen nicht. Das Weiss-Feld ist hier explizit von der Zeit abhängig, also “dynamisch”, was notwendig ist um lokale Quantenfluktuationen einzubeziehen [138].

Sei R ein Gitterplatz und $G_{R,R}^{M,Hub}$ die entsprechende lokale Matsubara- Green-Funktion (siehe hierzu auch die Definition 2.58 in Kapitel 2.3.1) des Hubbard-Modells. Wir vereinfachen die Schreibweise und schreiben nur kurz G^{Hub} , da wir die Äquivalenz aller Gitterplätze fordern und immer von der Matsubara- Green-Funktion sprechen. Ähnlich schreiben wir $G_{R_0,R_0}^{M,And}$ bzw. G^{And} für die lokale Green-Funktion des “single-site Anderson-impurity”- Modells an der Störstelle R_0 . Eine entsprechende Notation soll für die Selbstenergien der beiden Modellsysteme gelten. Eine exakte Abbildung des Hubbard-Modells auf das SIAM liegt dann vor, wenn die lokalen Green-Funktionen oder die Selbstenergien beider Modelle miteinander übereinstimmen, d. h. wenn eine der beiden Beziehungen

(vergleiche beispielsweise mit [139])

$$\Sigma^{And} = \Sigma^{Hub} \quad (2.105)$$

$$G^{And} = G^{Hub} \quad (2.106)$$

gültig ist. Diese Bedingung lässt sich durch Anpassung der Parameter des Störstellenmodells ε_k^{And} und V_{k,R_0}^h realisieren.

Sei ε_k^{Hub} vorgegeben. Der selbstkonsistente Zyklus startet dann mit einer Annahme über die Selbstenergie Σ^{Hub} . Diese ist aufgrund der Tatsache, dass wir den unendlichdimensionalen Grenzfall betrachten, nicht von k sondern nur von der Energie abhängig, d. h. es gilt

$$\Sigma^{Hub}(k, E_n) = \Sigma^{Hub}(E_n). \quad (2.107)$$

Im ersten Schritt wird nun das chemische Potential μ selbstkonsistent bestimmt. Unter Verwendung der k -summierten Gleichung 2.63 ergibt sich mittels 2.107 und einer Annahme über das chemische Potential μ die lokale Green-Funktion G^{Hub}

$$G^{Hub}(E_n) = \sum_k \frac{1}{iE_n + \mu - \varepsilon_k^{Hub} - \Sigma^{Hub}(E_n)}. \quad (2.108)$$

Mit G^{Hub} lässt sich dann die Dichtematrix berechnen und somit die Teilchenzahl. In der Regel entspricht die Teilchenzahl nicht der vorgegebenen durchschnittlichen Teilchenzahl pro Gitterplatz des Hubbard-Modells. Ist sie kleiner, erhöht man das chemische Potential, ist sie größer, wird es verkleinert. Dieser Prozess findet so lange statt, bis man die korrekte Teilchenzahl erhalten hat [140].

Mit der Beziehung 2.105 ergibt sich nun G^{And} und Σ^{And} , womit durch die Dyson Gleichung

$$\mathcal{G}_0^{-1} = (G^{And})^{-1} + \Sigma^{And}$$

ein Weiss-Feld \mathcal{G}_0 berechnet werden kann. Dieses wird dann an die Routine übergeben, welche ein Lösungsverfahren des SIAMS beinhaltet. Ausgabe ist die Green-Funktion G^{And} der Störstelle. Ein zweiter Einschub der Dyson-Gleichung liefert

$$\Sigma^{And} = \mathcal{G}_0^{-1} - (G^{And})^{-1}.$$

Wird Σ^{And} nun wieder mit Σ^{Hub} identifiziert, dann ist der selbstkonsistente Zyklus geschlossen. Dieser konvergiert erfahrungsgemäß in vielen Fällen gegen eine einheitliche Lösung. Nur manchmal kann mehr als eine stabile Lösung gefunden werden. Ein solches Verhalten findet man häufig in der Nähe des Mott-Übergangs [138].

Die DMFT ist ein sehr mächtiges Verfahren zur Beschreibung von stark korrelierten Systemen. Mit dieser Methode kann man sowohl Modellsysteme, sowie in Verbindung mit DFT (LDA+DMFT [141]) auch reale Materialien studieren. Sie liefert einen großen Beitrag für unterschiedliche Fragestellungen der Festkörperphysik. Wir gehen darauf im Folgenden noch etwas ausführlicher ein.

Mit DMFT wurde das Verständnis des Metall-Isolatorübergangs auf eine neue Stufe gehoben. Hierzu gibt es zahlreiche Arbeiten, wobei wir auf die Übersichtsartikel [2, 126] und die dortigen Referenzen verweisen. DMFT beschreibt das Hubbard Modell bei halber Füllung in der metallischen Phase als Fermiflüssigkeit. Wird U von Null beginnend vergrößert, dann bilden sich in der Zustandsdichte Hubbard-Bänder heraus, wobei ein Quasiteilchenpeak an der Fermikante bis zu einem kritischen U -Wert verbleibt. Dieser wird mit steigendem U -Wert immer schmaler und verschwindet schließlich. Es bleiben nur die beiden Hubbard-Bänder zurück, das System ist nun ein Isolator (siehe dazu beispielsweise auch [127]).

Neben dem Metall Isolatorübergang lassen sich mit DMFT auch die magnetischen Eigenschaften des Hubbard-Modells untersuchen. Hierbei ist z. B. eine wichtige Fragestellung, ob der Grundzustand des Hubbard-Modells für Dimensionen größer eins ferromagnetisch ist oder nicht. Hierzu ist anzumerken, dass dieses Modellsystem ursprünglich eigentlich auch zur Studie von Ferromagnetismus entwickelt wurde, es aber so ausgesehen hat, dass es im Wesentlichen ein Modell für Antiferromagnetismus ist. Nur für wenige Spezialfälle war eine ferromagnetische Lösung bekannt, wobei hier das Theorem von Nagaoka [142] zu nennen ist, welches einen ferromagnetischen Grundzustand unter bestimmten Bedingungen für das Hubbard Modell beweist. Mit der DMFT war es nun möglich, Ferromagnetismus numerisch nachzuweisen und zwar sowohl für $U \rightarrow \infty$ [143], sowie auch bei einem endlichen U -Wert [140, 144].

Mit der Kombination von DFT und DMFT wurden unterschiedliche Fragestellungen erfolgreich behandelt. Mit LDA+DMFT [141] gelingt beispielsweise die Beschreibung des Metall-Isolatorübergangs in V_2O_3 , des Weiteren eine Untersuchung der ungewöhnlich großen Volumenveränderung den Cer bei einer Erhöhung des Drucks zeigt oder die Beschreibung von Spektren in unterschiedlichen, dotierten Mott-Isolatoren. Für die Details verweisen wir auf die hier verwendete Quelle, den Übersichtsartikel von Held et. al. [75] und die Referenzen dort.

3 Hybridfunktionale

In der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wird die im Prinzip exakte, aber unbekannte Austausch- und Korrelationsenergie E_{xc} approximiert. In der Vergangenheit sind hierzu verschiedene Funktionale vorgeschlagen worden und im Moment ist das von Perdew, Burke und Ernzerhof entwickelte sogenannte PBE-Funktional [33] am weitesten verbreitet. Da die Austauschenergie des nichtwechselwirkenden Kohn-Sham (KS) Systems E_x exakt über den von Hartree-Fock bekannten Ausdruck

$$E_x^{\text{KS exakt}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} f_i f_j \underbrace{\int \int d^4x d^4x' \frac{\varphi_i^*(\vec{x}) \varphi_j^*(\vec{x}') \varphi_j(\vec{x}) \varphi_i(\vec{x}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}}_{:=U_{i,j}^{\text{KS}}} \quad (3.1)$$

berechnet werden kann, liegt der Gedanke nahe, die KS-Austauschenergie exakt zu behandeln und nur noch die Korrelationsenergie zu nähern. Definiert man E_{xc} als einfache Linearkombination aus exaktem Austausch und der DFT-Korrelationsenergie

$$E_{xc} = E_x^{\text{KS exakt}} + E_c^{\text{KS}}, \quad (3.2)$$

und stellt entsprechende Vergleichsrechnungen (G2-Datenbank) mit einem normalen GGA Funktional an, dann findet man, dass die Resultate des obigen Funktional im Mittel schlechter sind als die des einfachen GGA Funktional. Den Grund dafür kann man sich mit Hilfe des einfachst möglichen Beispielsystems H_2 deutlich machen, welches in einem Artikel von Baerends und Gritsenko [145] ausführlich diskutiert wird. In der Publikation findet man eine Abbildung, in welcher Fermi- sowie Coulombloch individuell dargestellt sind, des Weiteren deren Superposition. Man erkennt, dass beide Größen für sich alleine betrachtet delokalisiert sind und erst die Superposition von beiden lokalisiert ist. Folglich ist die individuelle Berechnung der Austauschenergie mittels des delokalisierten exakten Austauschloches keine sonderliche gute Näherung. Allerdings zeigen Rechnungen, dass eine Teilbeimischung von exaktem Austausch zu einer wesentlichen Verbesserung der üblichen DFT-Resultate führen kann [18].

Eine Teilbeimischung von exaktem Austausch publizierte Becke 1993 [146, 147]. Die theoretische Grundlage dieses Ansatzes ist die sogenannte “adiabatic connection”- Methode von Harris und Jones [31]. Die Elektron-Elektron Wechselwirkungsenergie wird hierbei mit einem Parameter ν versehen, wobei $\nu = 0$ den nichtwechselwirkenden und $\nu = 1$ den voll wechselwirkenden Grenzfall beschreibt. Unter Zuhilfenahme des Hellman-Feynman Theorems kann dann folgende Beziehung für die Austausch- und Korrelationsenergie abgeleitet werden

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int d^3r \rho(\vec{r}) \int d^3r' \int_0^1 d\nu \frac{\rho_{xc}^\nu(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (3.3)$$

Für eine ausführlichere Darstellung sei auf Kapitel 1.5.1 verwiesen.

Das in 3.3 auftretende Integral über ν ist unbekannt, kann aber approximiert werden. Hierzu ist zu bemerken dass die Austausch- und Korrelationsenergie für $\nu = 0$ exakt berechenbar ist (die HF-Austauschenergie) und für $\nu = 1$ liefert E_{xc} eine relativ gute Näherung. Für Zwischenwerte von ν ist hingegen keine Berechnungsmöglichkeit bekannt. Demnach approximiert man das obige Integral mit Hilfe dieser beiden Punkte.

Funktionale, welche eine bestimmte Menge an exaktem Austausch enthalten, werden Hybrid- oder ACM- Funktionale genannt. ACM steht hierbei für “adiabatic connection method”.

Zu den bekanntesten Hybridfunktionalen zählen B3LYP [148] (Becke 3-Parameter (Austausch), Lee, Yang und Parr (Korrelation)) und PBE0 (Perdew-Burke-Enzerhof, 0 freie Parameter). Diese beiden Funktionale sind wie folgt definiert (vergleiche z. B. mit [18]):

- B3LYP

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = \underbrace{(1-a)E_x^{\text{LDA}} + aE_x^{\text{HF}} + bE_x^{\text{B88}}}_{\text{Austausch}} + \underbrace{cE_c^{\text{LYP}} + (1-c)E_c^{\text{LDA}}}_{\text{Korrelation}} \quad (3.4)$$

Die Parameter wurden wie folgt gewählt:

$$a=0.20, \quad b=0.72, \quad c=0.81$$

- PBE0

$$E_{xc}^{\text{PBE0}} = E_{xc}^{\text{PBE}} + \frac{1}{4}(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{PBE}}) \quad (3.5)$$

Das B3LYP Funktional wurde ursprünglich zur besseren Beschreibung der thermochemischen Eigenschaften von Atomen und Molekülen entwickelt. Rechnungen zeigen, dass es auch recht erfolgreich zur Beschreibung von stark korrelierten Systemen eingesetzt werden kann (siehe dazu [149] und die dortigen Referenzen). Wird es auf Metalle angewendet, dann zeigt eine Studie von Paier et. al. [150] allerdings, dass die Resultate mit B3LYP im Durchschnitt schlechter sind als die des PBE0 Funktional. Dies konnte darauf zurückgeführt werden, dass das LYP-Korrelationsfunktional den Grenzfall des Elektronengases nicht enthält.

Im Zusammenhang mit dem PBE0 Funktional sei zunächst auf das zu PBE0 ähnliche Funktional HSE [151] verwiesen. Dieses wurde von Heyd, Scuseria und Ernzerhof aufgrund der aufwendigen Berechnung des exakten (HF) Austausches für PBE0 vorgeschlagen. Hierbei unterteilt man die Austauschwechselwirkung in einen lang- und kurzreichweitigen Teil und behandelt nur den kurzreichweitigen Beitrag exakt.

Eine weitere Möglichkeit, die Rechenzeit zu reduzieren, lässt sich dadurch erreichen, dass man den exakten Austausch nur auf einem vorher definiertem Unterraum berechnet. Diese Vorgehensweise geht auf eine Veröffentlichung von Novák et. al. [5] zurück und wurde von Tran et. al. [4] mit dem Hybridfunktional PBE0 in Verbindung gebracht. Auf PBE0 selbst und diese auf einen Unterraum beschränkte Variante soll im folgenden

Kapitel 3.1 noch etwas näher eingegangen werden.

Das parameterfreie PBE0 Funktional liefert für Festkörper recht gute Resultate. Eine ausführliche Studie dazu wurde von Marsman et. al. [152] veröffentlicht. In dieser Arbeit werden Resultate mit den Funktionalen PBE, PBE0, HSE und B3LYP für unterschiedliche Systeme miteinander verglichen. Wesentliche Punkte dieser Studie sind in der Publikation [152] in tabellarischer Form angegeben. Einen Teil davon geben wir hier in Kurzform wieder.

- Im Vergleich zum Experiment überschätzt das reine PBE Funktional Gitterkonstanten typischerweise. Vergleicht man Resultate für die Gitterkonstanten von PBE und PBE0 für das gleiche Material miteinander, dann findet man, dass das PBE Resultat durchschnittlich um ca. 0.5 Prozent größer ist als das Ergebnis mit PBE0. Mit HSE erhält man ein zu PBE0 vergleichbares Resultat.
- Die Bandlücke wird von PBE typischerweise unterschätzt. Dieses Resultat kann unter Verwendung von PBE0 und HSE deutlich verbessert werden. PBE0 überschätzt noch die Bandlücken von Halbleitern und unterschätzt die für Isolatoren mit großen Bandlücken.
- Die thermochemischen Eigenschaften von Festkörpern (“heats of formation”) werden von PBE0 und HSE durchschnittlich besser beschrieben als mit dem reinem PBE Funktional.
- Atomisierungsenergien werden von PBE besser beschrieben als mit PBE0. Betrachtet man allerdings nur Isolatoren, dann sind die Resultate von PBE und PBE0 vergleichbar.

Marsman et. al. [152] ziehen aus ihren Resultaten den Schluss, dass Moleküle und Isolatoren mit PBE0 bzw. HSE recht gut beschrieben werden. Für Metalle gilt dies hingegen nicht.

3.1 PBE0 und PBE0^r

Wie in der Einleitung des Kapitels 3 bereits erwähnt, ist ein Hybridfunktional eine nicht genauer definierte Kombination von einem DFT- Funktional und exaktem Austausch. Nicht festgelegt ist also, wie groß die Beimischung von exaktem Austausch sein sollte, bzw. wie man das Integral in Gleichung 3.3 approximiert. Eine sehr einfache Approximationsmöglichkeit wurde von Becke 1996 [153] vorgeschlagen. Motiviert wurde die nachfolgende Korrektur zu E_{xc} aufgrund der Beobachtung, dass lokale und semilokale DFT Austausch- und Korrelationsfunktionale im $\nu = 0$ Limit sehr lokalisiert sind, aber delokalisiert sein sollten:

$$E_{xc} = E_{xc}^{\text{DFT}} + a(E_x - E_x^{\text{DFT}}). \quad (3.6)$$

Zu E_{xc} wird also ein bestimmter Anteil von exaktem Austausch hinzugefügt und der entsprechende Anteil von DFT wird abgezogen.

Im Jahr 1996 konnten Perdew et. al. [154] zeigen, dass $a \approx 0.25$ für die Atomisierungsenergien der meisten Moleküle benötigt wird. Des Weiteren findet man in diesem Artikel eine Motivation des Faktors 0.25 mit Hilfe von Störungstheorie 2. Ordnung. Dementsprechend definiert man nun das PBE0 Funktional mit dem Faktor $a = \frac{1}{4}$:

$$E_{xc}^{\text{PBE0}} = E_{xc}^{\text{PBE}} + \frac{1}{4}(E_x - E_x^{\text{PBE}}). \quad (3.7)$$

0 steht hierbei für 0 freie Parameter.

Das PBE0 Funktional liefert gute Ergebnisse für eine Vielzahl von Systemen, allerdings sind derartige Rechnungen sehr aufwendig. Aus diesem Grunde wurde nach Möglichkeiten gesucht, die Rechenzeit zu verringern, um auch komplexere Systeme behandeln zu können.

Von LDA+U [3, 155] angeregt, veröffentlichen Novák et. al. 2006 [5] eine Methode, welche nur die korrelierten Elektronenschalen mit exaktem Austausch behandelt. Hierbei wird angenommen, dass der Austausch zwischen nichtkorrelierten Elektronen und der Austausch zwischen korrelierten und nichtkorrelierten Elektronen gut mit DFT beschrieben wird.

Die publizierte Methode von Novák et. al. enthielt allerdings noch nicht die in Gleichung 3.7 angegebene Gestalt des PBE0 Hybridfunktionals. Eine solche wurde von Tran et. al. [4] vorgeschlagen. Um deutlich zu machen, dass hierbei nicht der komplette Raum mit PBE0 berechnet wird wollen wir in diesem Fall von dem PBE0^r- Funktional sprechen. r steht hierbei für “restricted” bzw. verweist auf den Gitterplatz R. Wir definieren dieses Funktional wie folgt

$$E_{xc}^{\text{PBE0}^r}[\rho] = E_{xc}^{\text{PBE}}[\rho] + \frac{1}{4}(E_x[\rho^c] - E_x^{\text{PBE}}[\rho^c]). \quad (3.8)$$

ρ^c ist hierbei die Dichte des korrelierten Unterraums, welcher mit Hilfe von lokalisierten Orbitalen χ_a definiert werden kann. Darauf wird in Kapitel 3.2 noch näher eingegangen. $E_x^{\text{PBE}}[\rho^c]$ ist die PBE Austauschenergie für diesen Unterraum und $E_x[\rho^c]$ dessen exakter Austausch. Dieser kann mit der korrelierten Dichtematrix $\rho_{a\sigma,b\sigma'}^c$ und dem U-Tensor $U_{a,b,c,d}$ wie folgt berechnet werden:

$$E_x[\rho^c] = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{a,b,c,d} U_{a,b,c,d} \rho_{a\sigma,d\sigma}^c \rho_{b\sigma,c\sigma}^c \quad (3.9)$$

Für eine genauere Darstellung über die Berechnung von $\rho_{a\sigma,b\sigma'}^c$ bzw. des U-Tensors sei erneut auf das Kapitel 3.2 verwiesen.

Es sei noch bemerkt, dass Gleichung 3.9 eine ähnliche Gestalt aufweist wie die rotationsinvariante Form von LDA+U [155]. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Gleichungen ist allerdings, dass LDA+U auch den Hartree-Term enthält. Des Weiteren wird für LDA+U der abgeschirmte U-Tensor benötigt. PBE0^r benutzt hingegen den nichtabgeschirmten Tensor. Da der exakte Austausch von PBE0^r noch mit dem Faktor $a = 0.25$ multipliziert wird, kann dieser als “screening” Faktor interpretiert werden.

Obwohl PBE0^r zu LDA+U relativ ähnlich ist, sei hier der konzeptionelle Vorteil von PBE0^r hervorgehoben: PBE0^r benutzt keinen systemabhängigen Parameter wie LDA+U.

3.2 Implementierung von PBE0^r in den CP-PAW Code

Für die Implementierung von PBE0^r in das CP-PAW Programm ist die Definition eines korrelierten Unterraums notwendig. Diese Definition ist nicht eindeutig und kann im Prinzip den ganzen Raum beinhalten. In der Implementierung von Tran et. al. [4] in FLAPW im Jahr 2006 ist der korrelierte Unterraum allerdings “on-site”. Wir implementierten ebenfalls eine “on-site” Variante, wobei die Entwicklung des Codes historisch in mehreren Schritten erfolgte. Diese soll im Folgenden kurz dargestellt werden bevor auf Details der Implementierung näher eingegangen wird.

Im ersten Schritt wurde von mir im Jahr 2007 eine Version in PAW implementiert, mit welcher es möglich war, genau eine Schale korreliert zu behandeln. Dieser Code wurde von Peter Blöchl überarbeitet und wesentlich erweitert. Die Erweiterung beinhaltet die Möglichkeit, mehrere Schalen gleichzeitig korreliert zu behandeln. Des Weiteren wurden von Blöchl lokale Orbitale konstruiert, eine Kern-Valenzkorrektur implementiert und die Konstruktion des Setups mit dem PBE0 Funktional ermöglicht.

Kürzlich erfuhren wir von einer anderen Implementierung von PBE0^r in PAW von Jollet et. al. [156] aus dem Jahr 2009. Diese Implementierung erfolgte in den ABINIT-Code [157]. Jollet et. al. zeigen die Funktionalität der Implementierung an einer Studie von NiO, an Plutoniumoxiden und an UO₂, wobei hier nur die d- bzw. f-Schale korreliert behandelt wird. Die genauen Ergebnisse diskutieren wir später.

Den korrelierten Unterraum kann man durch lokalisierte Orbitale definieren, welche wir hier zunächst allgemein mit χ_α bezeichnen wollen. Eine genauere Definition wird später noch gegeben. Mit χ_α ist dann die Berechnung der korrelierten Dichtematrix $\rho_{\alpha,\beta}^c$ möglich, des Weiteren die Berechnung des U-Tensors $U_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}$. Dies sind neben der PBE Austauschenergie diejenigen Größen, welche zur Berechnung von $E_x[\rho^c]$ in 3.8 notwendig sind. Der Term $E_x^{\text{PBE}}[\rho^c]$ ist durch die Routine *AUGMENTATION_XC* des CP-PAW Codes leicht berechenbar.

Die korrelierte Dichtematrix $\rho_{\alpha,\beta}^c$ erhalten wir durch Projektion der Kohn-Sham Zustände φ_i . Dies diskutieren wir im Folgenden etwas genauer. Sei dazu π_α ein Satz von Projektorfunktionen. Es wird nun angenommen, dass man die Kohn-Sham Wellenfunktionen φ_i als Superposition der lokalen Orbitale χ_α in der Form

$$|\varphi_i\rangle = \sum_{\alpha} |\chi_\alpha\rangle \langle \pi_\alpha | \varphi_i \rangle \quad (3.10)$$

darstellen kann. Hierzu sei auch auf den Anhang A.2 verwiesen, wo die Gestalt des Einsoperators in einer nichtorthogonalen Basis diskutiert wird. Um 3.10 zu erfüllen muss $\langle \pi_\beta | \chi_\alpha \rangle = \delta_{\alpha,\beta}$ gelten, wie man leicht nachrechnen kann, wenn man an Gleichung 3.10 von links mit $\langle \pi_\beta |$ multipliziert. Neben π_α führen wir des Weiteren $\tilde{\pi}_\alpha$ ein, wobei folgende beiden Eigenschaften gelten sollen

$$\langle \tilde{\pi}_\alpha | = \sum_{\Lambda} A_{\alpha,\Lambda} \langle \tilde{p}_\Lambda | \quad (3.11)$$

$$\langle \pi_\alpha | \varphi_i \rangle = \langle \tilde{\pi}_\alpha | \tilde{\varphi}_i \rangle. \quad (3.12)$$

Die $\tilde{\varphi}_i$ sind die in Kapitel 1.8 diskutierten Hilfswellenfunktionen und \tilde{p}_Λ die ebenfalls dort vorgestellten Projektorfunktionen. Nun betrachten wir den Dichteoperator $\hat{\rho}$, welchen wir mit den Besetzungszahlen f_i der Kohn-Sham Orbitale $|\varphi_i\rangle$ in der Form

$$\begin{aligned}\hat{\rho} &= \sum_{\alpha,\beta} |\chi_\alpha\rangle \langle \pi_\alpha | \hat{\rho} | \pi_\beta \rangle \langle \chi_\beta| \\ &= \sum_{\alpha,\beta} |\chi_\alpha\rangle \left(\sum_i \langle \pi_\alpha | \varphi_i \rangle f_i \langle \varphi_i | \pi_\beta \rangle \right) \langle \chi_\beta| \end{aligned} \quad (3.13)$$

angeben können. Dies bedeutet, dass die komplette Dichtematrix die Gestalt

$$\begin{aligned}\rho_{\alpha,\beta} &= \sum_i \langle \pi_\alpha | \varphi_i \rangle f_i \langle \varphi_i | \pi_\beta \rangle \\ &= \sum_i \langle \tilde{\pi}_\alpha | \tilde{\varphi}_i \rangle f_i \langle \tilde{\varphi}_i | \tilde{\pi}_\beta \rangle \end{aligned} \quad (3.14)$$

hat. Hierbei haben wir Gleichung 3.12 verwendet. Setzen wir nun die Beziehung 3.11 in 3.14 ein, dann ergibt sich

$$\rho_{\alpha,\beta} = \sum_{i,\gamma,\delta} A_{\gamma,\alpha} \langle \tilde{p}_\alpha | \tilde{\varphi}_i \rangle f_i \langle \tilde{\varphi}_i | \tilde{p}_\beta \rangle A_{\beta,\delta}^\dagger. \quad (3.15)$$

Wir sind aber nicht an der kompletten Dichtematrix interessiert, sondern an einer lokalen Dichtematrix, bezeichnet mit $\rho_{\alpha,\beta}^c$. Diese erhalten wir aus 3.15, indem wir die Summen auf “on-site” Beiträge einschränken.

3.2.1 Wahl der lokalisierten Orbitale

Für die Definition der lokalisierten Orbitale wird in der Implementierung in WIEN2K [158] von Tran et. al. [4] die kugelsymmetrische Dichte $\rho_{00}^l(\vec{r})$ verwendet, wobei diese Vorgehensweise in der Arbeit von Novák et. al. [5] zu finden ist (siehe Anhang C.2). Wir entschieden uns hingegen für eine andere Strategie, welche auf eine Idee von Peter Blöchl zurückgeht. Wir versuchen “tight binding” Orbitale zu konstruieren, bei denen die Reichweite durch einen physikalischen Effekt, nämlich eine effektive Pauli-Repulsion auf den Nachbaratomen, eingestellt wird. Diese Orbitale werden in einer LMTO artigen Darstellung als augmentierte Umhüllungenfunktionen (überlagerte Hankel-Funktionen) repräsentiert. Bei diesen Orbitalen wird nur der führende Drehimpuls auf dem Zentralatom berücksichtigt und die Beiträge außerhalb des Zentralatoms durch einen exponentiellen Abfall dargestellt. Diese Konstruktion führt also zu einem reinen Drehimpuls bezüglich des Zentralatoms.

Historisch sei angemerkt, dass in einem ersten Schritt lokalisierte Orbitale mittels einer Superposition aus Partialwellen ϕ_Λ konstruiert wurden. Bei dieser Konstruktion war die Wahl eines Radius r_c notwendig, welcher die Reichweite der Orbitale angab. Es zeigte sich, dass man mit Hilfe dieser ersten Konstruktion für verschiedene korrelierte Materialien brauchbare Ergebnisse erhalten kann. Die Resultate sind allerdings relativ stark von

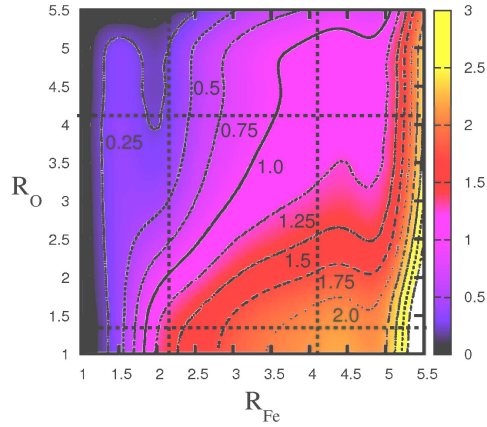


Abbildung 3.1: Abhängigkeit der Bandlücke von den korrelierten Radien r_c . Bei den vorliegenden Rechnungen von FeO wurde die s- und d-Schale des Eisens und die s-Schale des Sauerstoffs korreliert behandelt. Gestrichelt sind die ASA-Radien (“atomic sphere approximation”) von Sauerstoff bzw. Eisen und der Abstand zu dem nächsten Nachbaratom. Innerhalb des so erhaltenen Rechtecks erhält man einen Bereich, welcher für die beiden Radien erwartet werden kann. Die Bandlücke ändert sich in diesem Bereich stark (ca. 1.5 eV). Dies führte zu einer neuen Definition der lokalen Orbitale, bei welcher die Struktur explizit einbezogen wurde. Das Bild wurde in Zusammenarbeit mit Axel Ehrich erstellt.

dem Parameter r_c abhängig. Dies ist beispielhaft für die Bandlücke von FeO im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden und in der Abbildung 3.1 illustriert.

Es sei angemerkt, dass in der Publikation von Jollet et. al. [156] ebenfalls auf eine starke Abhängigkeit der Bandlücke der PBE0^r Resultate hingewiesen wird, welche aufgrund von metastabilen Zuständen auftreten. Dies wurde von Jollet et. al. anhand einer Studie von UO₂ untersucht. Die hier gefundene starke Abhängigkeit der Bandlücke bei der Studie von FeO ist aber mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit nicht auf solche metastabilen Zustände zurückzuführen. Viel wahrscheinlicher ist, dass sich die Anzahl der korrelierten Elektronen mit dem Radius r_c hier stark verändert hat, was dann zu einer anderen Bandlücke führt, ähnlich wie bei LDA+U Rechnungen, wo die Bandlücke ebenfalls stark von der Besetzung abhängig ist (vergleiche dazu auch Gleichung 2.3).

3.2.2 Kern-Valenz-Korrektur

Die Kern-Valenz-Korrektur wurde von Peter Blöchl vorgeschlagen und auch von ihm in den CP-PAW Code implementiert. Sie wurde aus Konsistenzgründen eingeführt um alle “on-site” Beiträge mit PBE0 beschreiben zu können. Wir verwenden diese Approximation in den vorgestellten Rechnungen und stellen die Korrektur hier in Kurzform vor. Wir betrachten dazu den Ausdruck für $E_x^{\text{KS exakt}}$ in 3.1. Der Index i kann nun sowohl auf ein Kernelektron i_c sowie ein Valenzelektron i_v verweisen. Daher lässt sich 3.1 durch

$$\begin{aligned} E_x^{\text{KS exakt}} &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j} f_i f_j U_{i,j}^{\text{KS}} \\ &= -\frac{1}{2} \left(\sum_{i_v, j_v} f_{i_v} f_{j_v} U_{i_v, j_v}^{\text{KS}} + \sum_{i_c, j_c} f_{i_c} f_{j_c} U_{i_c, j_c}^{\text{KS}} \right) - \underbrace{\sum_{i_v, j_c} f_{i_v} f_{j_c} U_{i_v, j_c}^{\text{KS}}}_{:= E_x^{cv}} \end{aligned} \quad (3.16)$$

angeben. Wir sind im Speziellen an dem Kern-Valenz-Austauschterm E_x^{cv} interessiert. Dieser lässt sich mittels eines nichtlokalen Potentials $V(\vec{x}, \vec{x}')$ durch

$$\begin{aligned} E_x^{cv} &= - \sum_{i_v, j_c} \int \int d^4x d^4x' \frac{\varphi_{i_v}^*(\vec{x}) \varphi_{j_c}^*(\vec{x}') \varphi_{j_c}(\vec{x}) \varphi_{i_v}(\vec{x}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ &= - \sum_{i_v} f_{i_v} \int \int d^4x d^4x' \varphi_{i_v}^*(\vec{x}) \varphi_{i_v}(\vec{x}') \underbrace{\sum_{j_c} f_{j_c} \frac{\varphi_{j_c}(\vec{x}) \varphi_{j_c}^*(\vec{x}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}}_{:= V(\vec{x}, \vec{x}')} \end{aligned} \quad (3.17)$$

schreiben. Die Kernwellenfunktionen φ_{j_c} sind jeweils ein Produkt aus einer Kugelfunktion und einer Radialfunktion. Innerhalb der atomaren Region lassen sich die Valenzwellenfunktionen φ_{i_v} mittels Partialwellen darstellen, wodurch sich der obige Ausdruck wesentlich vereinfachen lässt.

3.2.3 U-Tensor

Im Unterschied zu LDA+U wird für das PBE0^r Funktional der unabgeschirmte U-Tensor benötigt. Für dessen Berechnung nutzen wir im Wesentlichen aus, dass wir dessen Defi-

nitionsgleichung 2.27 wie folgt umschreiben können

$$\begin{aligned}
U_{a,b,c,d} &= \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2 \chi_a^*(\vec{r}) \chi_b^*(\vec{r}') \chi_c(\vec{r}) \chi_d(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \\
&: = \int d^3r \rho_{a,c}^c(\vec{r}) \int d^3r' \frac{\rho_{b,d}^c(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|}.
\end{aligned}$$

Der Term $\int d^3r' \frac{\rho_{b,d}^c(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|}$ hat die Struktur einer Lösung der aus der Elektrodynamik bekannten Poisson-Gleichung. Deswegen kann hier die Subroutine RADIAL\$POISSON des CP-PAW Codes zur Lösung herangezogen werden. Für eine ausführlichere Darstellung verweisen wir auf den Anhang C.1.

3.3 Resultate

Mit dem in den CP-PAW Code implementierten PBE0^r Funktional wurden nun die beiden d-Materialien FeO und Fe₂O₃ sowie die beiden f-Systeme CeO₂ und Ce₂O₃ studiert. Entsprechende Vergleichsrechnungen mit dem reinen PBE-Funktional wurden ebenfalls durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

3.3.1 Details der durchgeführten Rechnungen

Für unsere Rechnungen mit dem CP-PAW Code wurde sowohl für die beiden Eisenoxide sowie für die beiden Oxide des Cers ein Ebene-Wellen “Cutoff” von 50 Rydberg verwendet. Testrechnungen mit 70 Rydberg für FeO und CeO₂ führen zu vernachlässigbar kleinen Veränderungen der Resultate (vergleiche Tabelle 3.1 bzw. 3.3). Die Parameter der für die Rechnungen notwendigen Setups sind in Anhang C.3 angegeben. Für Sauerstoff wurden 2210-Projektoren (2s-, 2p-, 1d- und 0 f-Projektoren) verwendet, für Eisen 2220 und für Cer 2222.

Die k-Raumzelle wurde für FeO in $5 \times 6 \times 6$ Einheiten unterteilt. Im Realraum benutzen wir eine asymmetrische Zelle mit zwei Formeleinheiten. Fe₂O₃ wird mit einer symmetrischen Zelle im Realraum berechnet (ebenfalls zwei Formeleinheiten), wobei $6 \times 6 \times 6$ k-Punkten verwendet werden. Aufgrund der vorliegenden antiferromagnetischen Ordnung werden für beide Eisenoxide spinpolarisierte Rechnungen durchgeführt. Für die Rechnungen von Ce₂O₃ wird eine hexagonale Realraumzelle benutzt (zwei Formeleinheiten). Es wird mit $6 \times 6 \times 4$ k-Punkten gerechnet. Die Rechnungen sind ebenfalls alle spinpolarisiert. Nichtspinpolarisiert wurde hingegen das paramagnetische CeO₂ berechnet. Die Realraumzelle ist symmetrisch mit einer Formeleinheit. Die Rechnungen werden mit $6 \times 6 \times 6$ k-Punkten durchgeführt.

Die Abhängigkeit der entsprechenden Resultate von der Anzahl der k-Punkte wurde ebenfalls überprüft. Der vernachlässigbare Einfluss ist ebenfalls in der Tabelle des jeweiligen Materials zu finden.

3.3.2 Übergangsmetalloxide

Übergangsmetalloxide sind eine interessante Materialklasse, da sie eine Vielfalt an physikalischen und chemischen Eigenschaften aufweisen. Sie können Isolatoren sein, Halbleiter oder auch Leiter und zeigen sich ferro-, ferri- oder auch antiferromagnetisch. Aus diesem Grunde sind sie technologisch vielfältig einsetzbar, unter anderem als Werkstoff im Hochtemperatur- oder Elektrotechnikbereich, in der Katalyse oder auch im IT-Bereich [159]. Einige von ihren Eigenschaften sind seit der Antike bekannt, wie z. B. die magnetischen Eigenschaften von Magnetit (Fe_3O_4), andere hingegen sind Bestandteil aktueller Forschung wie die Supraleitfähigkeit, welche einige dieser Oxide aufweisen. Für einen ausführlichen Einblick in die Thematik der Übergangsmetalloxide sei auf das Buch von Cox [160] verwiesen.

Die Kristallstrukturen der Übergangsmetalle sind vielfältig, wobei man z. B. die Korund-Struktur oft für Festkörper des Typs M_2O_3 und die Perowskit-Struktur üblicherweise für AMO_3 -Verbindungen findet. M entspricht hierbei dem Übergangsmetall und A ist typischerweise ein Metall links von den Übergangsmetallen im Periodensystem [160]. Für die Monoxide der Übergangsmetalle findet man die NaCl Struktur, wobei zu bemerken ist, dass es kleine Abweichungen davon gibt. Hierzu sei auf die ausführliche Diskussion in [161] und den dortigen Referenzen verwiesen.

3.3.3 FeO

FeO, zu Ehren von F. Wüst, dem Gründer des Kaiser-Wilhelm Institutes für Eisenforschung in Düsseldorf, auch Wüstit genannt (siehe beispielsweise [162]), ist eine der Hauptkomponenten des Erdmantels. Es kommt unter Normalbedingungen nicht in reinem Zustand vor. Man kann allerdings mittels Oxidation von Eisen und anschließendem Abschrecken ein metastabiles Oxid erhalten [159].

Wüstit nimmt bei niedrigen Drücken und Temperaturen eine rhomboedrisch-verzerrte NaCl-Struktur (B1) an [163]. Die Gitterkonstante beträgt $a_c = 4.334 \text{ \AA}$ nach [164]. Neueste Studien von fast reinem FeO [165] finden eine monokline Zelle in der Raumgruppe C2/m, mit den Dimensionen $a=5.2615(1) \text{ \AA}$, $b=3.0334 \text{ \AA}$ und $c=3.0602(1) \text{ \AA}$. Der Winkel beträgt $\beta=124.649^\circ$.

Wüstit ist ein Isolator und unterhalb der Néel Temperatur von 195 K antiferromagnetisch (AF-II, siehe dazu Abbildung 3.2). Für das magnetische Moment findet man experimentell $3.32 \mu_B$ nach einer Arbeit von Roth [166] bzw. $4.2 \mu_B$ nach Battle et. al. [167]. Wie in [4] und den dortigen Referenzen bemerkt, ist ein magnetisches Moment von $4.2 \mu_B$ aufgrund eines Bahnmoments von ungefähr $1 \mu_B$ wahrscheinlicher.

Der genau Wert der Bandlücke wird von vielen Autoren mit 2.4 eV [168] angegeben, ist allerdings aufgrund einer Arbeit von Balberg und Pinch [169] strittig. Diese fanden eine schwache optische Adsorption zwischen 0.5 eV und 2.0 eV. Eine weitere Diskussion gibt es darüber, ob das Material ein Ladungstransfer- oder ein Mott-Hubbard Isolator ist bzw. welchen Charakter das Valenzband hat. Hier wird entweder ein reiner 3d- [168] oder ein gemischter O2p/3d- Charakter [170] angegeben. Auf beide Punkte wird ebenfalls in [4] hingewiesen. Hierzu sei noch angemerkt, dass LDA+U Rechnungen zeigen,

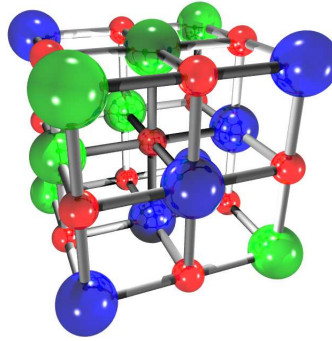


Abbildung 3.2: AF-II Struktur von FeO. Die Eisenatome mit positivem Spin sind in grün, die Eisenatome mit negativem Spin in blau dargestellt. Rot: Sauerstoffatome.

dass sich der Charakter der Bandlücke für Übergangsmetallmonooxide von MnO zu NiO langsam von einem Mott-Hubbard zu einem Ladungstransferinsulator ändert [171]. Seit Mitte der 80-iger Jahre ist bekannt, dass LDA für dieses Material eine metallische Lösung liefert, im Widerspruch zum Experiment [57]. Auch mit GGA erhält man ein Metall. Mit der LDA+U Methode oder auch mit den Hybridfunktionalen B3LYP, HSE und PBE0 bzw. PBE0^{*} ist hingegen eine Öffnung der Bandlücke möglich (vergleiche mit Tabelle 3.1).

GGA Funktionale unterschätzen die Gitterkonstante, wobei PBE die Gitterkonstante sehr gut beschreiben kann. Die von Tran et al. [4] durchgeführte LDA+U Rechnung unterschätzt die Gitterkonstante ebenfalls, liegt noch unterhalb des gefundenen PBE Resultats.

Das magnetische Moment liegt im Falle von PBE zwischen den beiden in Tabelle 3.1 angegebenen experimentellen Werten. Das Resultat liegt mit $3.49 \mu_B$ allerdings nahe an dem experimentellen Wert von $3.32 \mu_B$, von welchem wir zuvor schon gesagt hatten, dass dieser eher zu klein ist. Eine entsprechende Korrektur mit LDA+U erhöht das magnetischen Moment im Vergleich zu einem reinen DFT-Funktional, was für diese Korrektur typisch ist. LDA+U liefert daher wohl aufgrund der obigen Anmerkung eine verbesserte Beschreibung des Moments.

Für unsere Studien von FeO wurden die in 3.3.1 angegebenen Parameter verwendet. Die kleinen Abweichungen von der NaCl Struktur, auf welche wir in 3.3.2 hingewiesen haben, werden vernachlässigt, was auch in [4] so gemacht wurde.

Mit dem PBE Funktional erhalten wir für FeO wie erwartet eine metallische Lösung im Widerspruch zum Experiment (vergleiche auch mit der Zustandsdichte in Abbildung 3.3 linke Seite, oberes Bild). Unsere Ergebnisse sind des Weiteren den PBE Resultaten von Tran et. al. sehr ähnlich, wenn man die entsprechenden Werte für die Gitterkonstante bzw. das magnetische Moment in Tabelle 3.1 miteinander vergleicht. Die Gitterkonstante

	a [\AA]	m_t (m_l) [μ_B]	Δ [eV]
PBE [4]	4.30	3.49 (0.08)	0.0
LDA+U [4] ($U_{eff}=5.91$)	4.28	4.23 (0.63)	1.7
HSE [152]	4.33	3.63	2.2
PBE0 ^r [4]	4.40	4.30 (0.75)	1.2
PBE	4.29	3.50	0.0
PBE K	4.29	3.50	0.0
PBE 70	4.29	3.50	0.0
PBE0 ^r (Fe-d)	4.46	3.77	1.13
PBE0 ^r (Fe-d) K	4.46	3.77	1.13
PBE0 ^r (Fe-d) 70	4.45	3.77	1.15
PBE0 ^r (Fe-d)*	4.44	3.75	1.15
PBE0 ^r (Fe-d)	4.334	3.75	1.39
PBE0 ^r (Fe-sd, O-sp)	4.47	3.75	1.67
PBE0 ^r (Fe-sd, O-sp) K	4.48	3.75	1.73
PBE0 ^r (Fe-sd, O-sp) 70	4.47	3.75	1.70
PBE0 ^r (Fe-sd, O-sp)*	4.45	3.75	1.69
PBE0 ^r (Fe-sd, O-sp)	4.334	3.74	2.15
PBE0 ^r (Fe-sd, O-sp, CVT)	4.48	3.84	1.91
PBE0 ^r (Fe-sd, O-sp, CVT) K	4.48	3.84	1.89
PBE0 ^r (Fe-sd, O-sp, CVT) 70	4.47	3.83	1.93
PBE0 ^r (Fe-sd, O-sp, CVT)*	4.45	3.83	1.89
PBE0 ^r (Fe-sd, O-sp, CVT)	4.334	3.81	2.19
Expt.	4.334 [166]	3.32 [166], 4.2 [167]	2.4 [168]

* ohne PBE0 Setup

CVT: Kern-Valenz Korrektur

70: 70 Rydberg

Tabelle 3.1: Theoretische Beschreibung von FeO im Vergleich zum Experiment. a kennzeichnet die Gitterkonstante, m_t die Superposition aus magnetischem Spin- und Bahnmoment, welches mit m_l gekennzeichnet ist und Δ ist die Bandlücke. Details der Rechnungen findet man in Kapitel 3.3.1.

unterscheidet sich nur um 0.01 \AA , das magnetische Moment um $0.08 \mu_B$. Vergleichen wir die PBE0^r Ergebnisse bei korrelierter d-Schale des CP-PAW Codes mit denen von Tran et. al., dann sehen wir, dass beide Resultate eine Gitterkonstante vorhersagen, welche größer als das Experiment ist. Das CP-PAW Ergebnis liegt dabei noch etwas mehr als ein Prozent über dem FLAPW- Resultat und fast 3 Prozent über dem experimentellen Wert. Die Größe der Bandlücke ist hingegen vergleichbar, unterscheidet sich um weniger als 0.1 eV. Für das magnetische Moment des Spins liegt ein Unterschied von $0.17 \mu_B$ vor. Behandelt man die s- Schale des Eisens bzw. die s- und p-Schale des Sauerstoffs zusätzlich korreliert, dann ist der Einfluss auf das magnetische Moment kleiner als $0.1 \mu_B$ und die Gitterkonstante verändert sich ebenfalls nur um etwa ein halbes Prozent. Großen Einfluss hat die zusätzlich korrelierte Behandlung der anderen Schalen hingegen auf die Bandlücke Δ . Diese vergrößert sich um 0.8 eV, wenn wir die Ergebnisse der Hybridrechnungen mit reiner d-Schale bzw. bei voll eingeschaltetem lokalen Hybridfunktional miteinander vergleichen.

Die Gitterkonstante wird bei allen vorliegenden Rechnungen für FeO mit dem lokalen Hybridfunktional überschätzt. Diesen Trend finden wir auch bei den anschließend diskutierten Rechnungen für Fe_2O_3 bzw. für beide Oxide des Cers. Wir entschieden uns daher, auch Hybridrechnungen durchzuführen bei welchen wir das Setup mit PBE0 konstruierten. Die Hoffnung war eine verbesserte Beschreibung der Gitterkonstante, was sich allerdings nicht bestätigte. Wir erkennen in Tabelle 3.1, dass Rechnungen mit einem solchen Setup im Vergleich zu den ansonst äquivalenten Hybridrechnungen für FeO praktisch identische Ergebnisse liefern. Dies gilt sowohl für die Gitterkonstante, für das magnetische Moment und auch für die Bandlücke. Ebenfalls führten wir Rechnungen bei fester, experimenteller Gitterkonstante durch. Diese Resultate sind auch in der Tabelle 3.1 aufgelistet. Wir sehen eine praktisch vernachlässigbare Veränderung des Moments im Vergleich zu den Rechnungen bei optimierter Gitterkonstante und eine um etwa 0.3 bis 0.4 eV größere Bandlücke Δ . Hierzu ist zu bemerken, dass man eine Vergrößerung von Δ bei experimenteller Gitterkonstante mit PBE0^r auch vermuten kann, wenn man sich das in der Tabelle angegebene HSE- Resultat ansieht. Mit HSE findet man nämlich praktisch die experimentelle Gitterkonstante und eine Bandlücke von 2.2 eV. Wir finden bei der experimentellen Gitterkonstante eine mit 2.19 eV praktisch identische Bandlücke, wenn unser lokales Hybridfunktional voll eingeschaltet ist.

3.3.4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Eisen(III)-oxid Fe_2O_3 existiert in drei verschiedenen Modifikationen. Neben dem natürlich vorkommenden $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, auch Hämatit genannt, existieren noch $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [159], wobei $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aufgrund der gleichen Zusammensetzung wie Hämatit und seiner zu Magnetit (Fe_3O_4) ähnlichen Struktur Maghemit (steht für magnetite bzw. hematite) genannt wird (siehe z. B. [172]). Wir wollen uns im Folgenden allerdings nur mit Hämatit auseinandersetzen.

Hämatit ist das am längsten bekannte Eisenoxid. Man findet es sehr häufig in Böden und Felsen. Die Bezeichnung Hämatit stammt von dem griechischen Wort haima, was

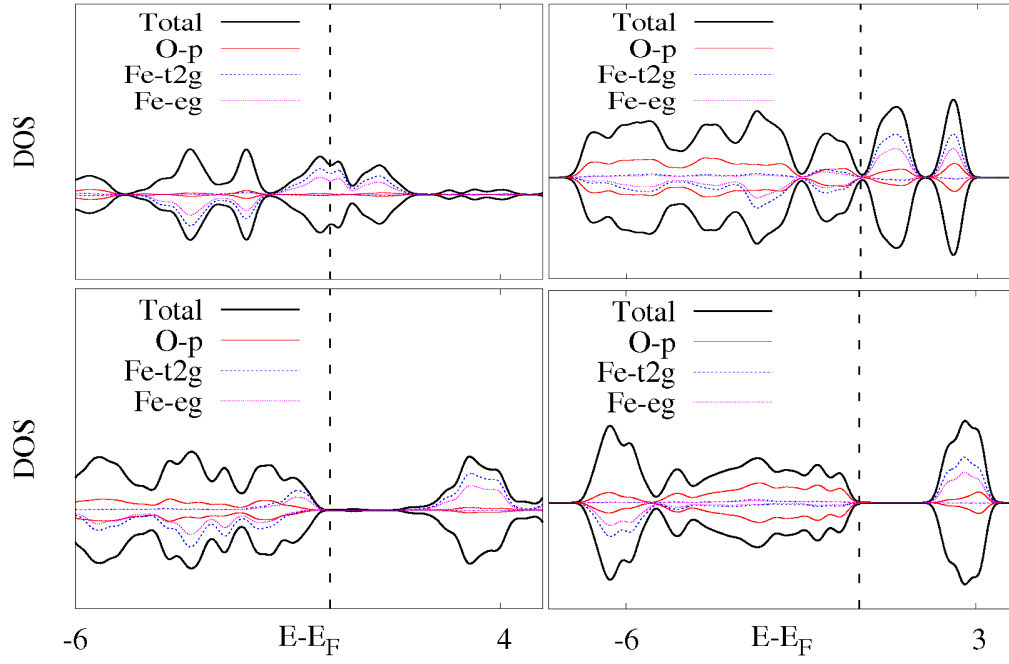


Abbildung 3.3: Zustandsdichten der beiden Eisenoxide FeO (linke Seite) und Fe_2O_3 (rechte Seite), jeweils für das PBE-Funktional (oben) und für das Hybridfunktional PBE0^r mit korrelierte d-Schale (unten). Man erkennt, dass wir für FeO mit PBE eine metallische Lösung erhalten, mit PBE0^r hingegen einen Isolator. Für Fe_2O_3 finden wir für beide Rechnungen eine Bandlücke.

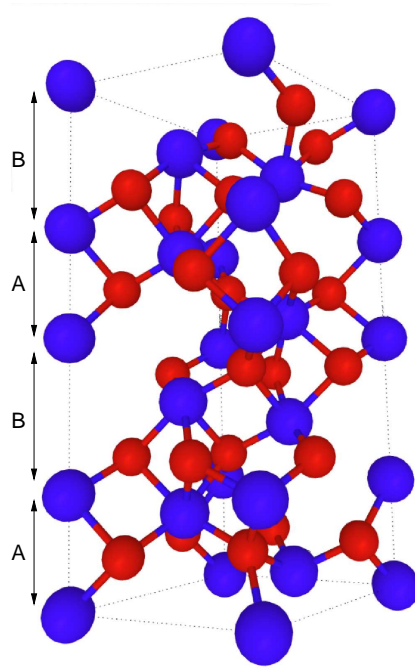


Abbildung 3.4: Struktur von α - Fe_2O_3 . In Richtung der z-Achse ist der Abstand der Eisenatome (blau) unterschiedlich groß. Die kleine Distanz ist hier mit A gekennzeichnet, die große Distanz mit B.

übersetzt Blut bedeutet und ist auf dessen rote Farbe zurückzuführen. Hämatit ist ein wertvolles Erz und ein wichtiges Pigment [173].

Hämatit kristallisiert in der Korund (α - Al_2O_3) -Struktur (Raumgruppe $R\bar{3}c$) [174]. Die Gitterkonstanten der hexagonalen Einheitszelle betragen $a=5.029 \text{ \AA}$ und $c=13.730 \text{ \AA}$ nach [174] bzw. $a=5.035 \text{ \AA}$ und $c=13.747 \text{ \AA}$ nach [175]. Das Verhältnis zwischen c und a beträgt bei beiden experimentellen Arbeiten ungefähr 2.73.

Die primitive Zelle von Hämatit ist rhomboedrisch mit $a_r=5.427 \text{ \AA}$ und $\alpha = 55,3^\circ$ [173]. Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der primitiven Zelle. Neben a_r und α werden noch zwei interne Freiheitsgrade benötigt, welche üblicherweise mit z_{Fe} und x_O bezeichnet werden. Sie können mit $z_{Fe} = 0.10534$ und $x_O = 0.3056$ angegeben werden.

Der Zusammenhang zwischen rhomboedrischer und hexagonaler Zelle lautet wie folgt:

$$a = 2a_r \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)$$

$$c = a_r \sqrt{3 + 6 \cos(\alpha)}.$$

In Richtung der z -Achse findet man ein Paar aus Eisenatomen mit einem kleinen und ein anderes Paar mit einem größeren Abstand. Experimentell findet man für die kürzere Distanz (Typ A) 2.883 \AA nach [174] bzw. 2.896 \AA nach [175]. Für die größere Distanz erhält man 3.982 \AA bzw. 3.977 \AA . Dies wird in der Darstellung der Struktur in Abbildung 3.4 illustriert.

Die elektronische Struktur von Hämatit wurde mit Hilfe von Photoelektronen- und inverser Photoelektronenspektroskopie untersucht. Da die obere Valenzbandkante hauptsächlich Sauerstoff p Charakter hat, wird α - Fe_2O_3 als Ladungstransfer-Isolator eingestuft [176–178]. Die Größe der Bandlücke beträgt 2 eV [179].

Unterhalb der sogenannten Morin Temperatur von 260K ist Hämatit antiferromagnetisch, darüber bis zur Néel- Temperatur von 955K schwach ferromagnetisch und ab der Curie-Temperatur paramagnetisch [180–183]. Das experimentelle magnetische Moment beträgt $4.9 \mu_B$ [184].

In der Literatur werden folgende magnetischen Konfigurationen von Hämatit diskutiert: $++++$, $+- -+$, $+ - + -$ und $++ --$. $+$ bzw. $-$ Minus kennzeichnen die zwei unterschiedlichen Spinrichtungen. $+ - -+$ bedeutet zum Beispiel, dass die Eisenatome mit $z=0$ (unterste blaue Lage der in Bild 3.4 dargestellten Zelle) und die Eisenatome der Lage $z=A+B+A$ (vierte blaue Lage in 3.4) Spin up einnehmen, die Eisenatome mit $z=A$ (zweite blaue Lage) und $z=A+B$ (dritte blaue Lage) Spin down. Die Konfiguration $++ --$ ist die experimentell beobachtete antiferromagnetische Grundzustandskonfiguration.

Hämatit wurde kürzlich von Rollmann et. al. [185] mit Hilfe der PAW-Implementierung des VASP Codes [186–189] mit GGA und GGA+U ausführlich theoretisch untersucht. Weitere theoretische Arbeiten existieren von Punkkinen et. al. [190] (PBE+U), Catti et. al. [191] (HF) und Sandratskii et. al. [192] (LSDA).

Sowohl mit LSDA wie auch mit einem GGA Funktional erhält man eine isolierende Lösung für Fe_2O_3 . Die Bandlücke und auch das magnetisches Moment werden mit GGA allerdings stark unterschätzt. Die Beschreibung der Gitterkonstanten a und c kann hingegen als gut angesehen werden, a wird um weniger als ein Prozent zu klein beschrieben,

c um weniger als ein Prozent zu groß. Mit LDA+U lässt sich die Bandlücke erwartungsgemäß besser beschreiben, entsprechendes gilt für die Resultate für das magnetische Moment. Optimiert man wie Rollman et. al. auch die Gitterkonstante, dann findet man mit GGA+U bei ca. $U=5$ eV den experimentellen Wert von a und ebenfalls das korrekte Verhältnis von a und c . Hierzu sei auch auf Tabelle 3.2 verwiesen.

In unsere Studie von Fe_2O_3 konzentrieren wir uns auf $++--$ Konfiguration. Unsere Resultate für Fe_2O_3 mit dem CP-PAW Code zeigen, dass man mit dem PBE0^r Funktional sowohl das Resultat für die Bandlücke, als auch das magnetische Moment im Vergleich zum Experiment verbessern kann, ähnlich zu der diskutierten LDA+U Beschreibung. Die Bandlücke wird mit PBE0^r (Fe-d) um ca. 0.4 eV über-, das magnetische Moment hingegen um etwa $0.6 \mu_B$ unterschätzt (siehe Tabelle 3.2 und auch die Zustandsdichte in Abbildung 3.3 rechte Seite, unteres Bild). Eine korrelierte Behandlung der s- Orbitale von Eisen bzw. der s- und p- Orbitale des Sauerstoffs [PBE0^r (Fe-sd, Osp)] hat kaum Einfluss auf dieses Resultat. Die Kern-Valenzkorrektur korrigiert das Ergebnis für die Bandlücke noch um ca. 0.4 eV nach oben, das magnetische Moment ist im Vergleich zu den Hybridrechnungen ohne Kern-Valenzkorrektur etwa um etwa $0.1 \mu_B$ größer. Für alle Hybrid-Rechnungen von Fe_2O_3 finden wir die schon in Kapitel 3.3.3 erwähnte Überschätzung der Gitterkonstanten, für dieses Material etwa um 2.5 bis 3 Prozent je nach Hybridbeitrag. Hierzu ist anzumerken, dass zwar beide Gitterkonstanten zu groß beschrieben werden, deren Verhältnis c/a im Vergleich zum Experiment hingegen gut wiedergegeben wird.

Wie für Wüstit (FeO) führten wir auch für Hämatit Rechnungen bei fester, experimenteller Gitterkonstante durch. Die Ergebnisse zeigen, dass man für das magnetische Moment praktisch identische Resultate erhält, unabhängig von der Optimierung der Gitterkonstante. Entsprechendes gilt für Ergebnisse der Bandlücke, welche um maximal 0.1 eV kleiner wird, falls die Gitterkonstante festgehalten wird.

3.4 Ceriumoxide

Lanthanoide: Die auf das Element Lanthan mit der Ordnungszahl 57 folgenden nächsten 14 Elemente mit den Ordnungszahlen 58 bis 71 werden Lanthanoide oder auch seltene Erdmetalle genannt. Bei ihnen wird die vierte Elektronenschale aufgefüllt. Der Begriff seltene Erdmetalle ist historisch bedingt. Heute ist bekannt, dass diese Elemente nicht so selten sind [159].

Das Element Cer (Ce) mit der Ordnungszahl 58 ist unter den Lanthanoiden das häufigste. Es wurde 1803 entdeckt. Die Namensgebung erfolgte nach dem zwei Jahre zuvor entdeckten Himmelskörper Ceres [159]. Die Elektronenkonfiguration ist $[\text{Xe}]4f^2 6s^2$.

Die Oxide des Cers spielen als Katalysatoren eine wichtige Rolle [193]. Man glaubt, dass sie zur Produktion von Wasserstoff zukünftig wesentlich sein könnten [194, 195].

Die Beschreibung der beiden Oxide des Cers CeO_2 und Ce_2O_3 mit DFT ist aufgrund der sich unterscheidenden Oxidationszustände und der damit verbundenen unterschiedlichen Anzahl von lokalisierten Elektronen sehr unterschiedlich. CeO_2 enthält keine besetzten 4f Zustände und ist demnach mit LDA oder GGA recht gut beschreibbar. Ce_2O_3 wird

	a [\AA] (c/a)	m [μ_B]	Δ [eV]
GGA [185]	4.998 (2.77)	3.44	0.3
PBE [190]	5.034 (2.73) [fix]	3.43	0.51
GGA+U ¹ [185]	\approx 5.034 (2.73) [U=5]	4.2 [U=5]	2.0 [U=4]
PBE+U [190]	5.034 (2.73) [fix]	3.84 [U=2]	1.42 [U=2]
PBE	5.01 (2.77)	3.63	0.54
PBE K	5.00 (2.77)	3.63	0.51
PBE	5.03 (2.73)	3.63	0.54
PBE0 ^r (Fe-d)	5.15 (2.72)	4.33	2.44
PBE0 ^r (Fe-d) K	5.16 (2.72)	4.33	2.42
PBE0 ^r (Fe-d)*	5.14 (2.72)	4.33	2.46
PBE0 ^r (Fe-d)	5.03 (2.73)	4.31	2.36
PBE0 ^r (Fe-sd, O-sp)	5.18 (2.72)	4.30	2.43
PBE0 ^r (Fe-sd, O-sp) K	5.17 (2.72)	4.30	2.42
PBE0 ^r (Fe-sd, O-sp)*	5.15 (2.72)	4.30	2.46
PBE0 ^r (Fe-sd, O-sp)	5.03 (2.73)	4.28	2.35
PBE0 ^r (Fe-sd, O-sp, CVT)	5.19 (2.71)	4.43	2.77
PBE0 ^r (Fe-sd, O-sp, CVT) K	5.19 (2.71)	4.43	2.76
PBE0 ^r (Fe-sd, O-sp, CVT)*	5.16 (2.72)	4.43	2.82
PBE0 ^r (Fe-sd, O-sp, CVT)	5.03 (2.73)	4.40	2.75
Expt.	5.029 [174] 5.034 [175] (2.73)	4.9 [184]	2.0 [179]

¹ siehe Figur 6 in [185]

* ohne PBE0 Setup

CVT: Kern-Valenz Korrektur

K: K=8 \times 8 \times 8

Tabelle 3.2: Experimentelle und theoretische Daten für Fe₂O₃. Das Verhältnis der beiden Gitterkonstanten a und c ist mit c/a gekennzeichnet und wurde nach der Angabe der Gitterkonstante a in runde Klammern gesetzt. Das magnetische Moment wird mit m bezeichnet und Δ kennzeichnet die Bandlücke. Für die Details der Rechnungen siehe Kapitel 3.3.1.

hingegen wegen dieser stark lokalisierten Elektronen von Standard-DFT als metallisch bzw. semi-metallisch (extrem kleine Bandlücke für das PBE Funktional) beschrieben im Widerspruch zum Experiment. Dazu sei angemerkt, dass man eine Isolator erhält, wenn man die 4f Zustände als Kern-Elektronen behandelt, was von Skorodumova et. al. [196] nachgewiesen wurde.

Neben den existierenden Standard DFT Rechnungen von Skorodumova et. al. [196], den LDA+U bzw. GGA+U Berechnungen von Fabris et. al. [197] bzw. Loschen et. al. [198] wurden beide Oxide kürzlich mit den Hybridfunktionalen PBE0 und HSE von Hay et. al. [199] und da Silva et. al. [200] untersucht.

Sowohl mit DFT+U als auch mit den Hybridfunktionalen findet man für den Grundzustand eine isolierende, antiferromagnetische Lösung für Ce_2O_3 [197, 199, 200]. Loschen et. al. [198] konnten zeigen, dass kein einheitlicher U-Parameter für eine gleichzeitig gute Beschreibung der Strukturen, relativen Energien und spektroskopischen Eigenschaften beider Oxide existiert. Ein optimaler U-Parameter kann nur für eine Eigenschaft der Oxide angegeben werden.

3.4.1 CeO_2

Cerium(IV)oxid kristallisiert in der kubischen Fluorit Struktur von CaF_2 (Fm3m) mit einer Gitterkonstanten von $a=5.411 \text{ \AA}$ [201, 202]. Die Struktur ist tolerant gegenüber einer Reduktion, d. h. es kommt zu keiner Phasenänderung. Reines CeO_2 ist blass-gelb wobei die Farbe sensibel auf kleine Beimischungen von anderen Lanthanoiden wie Pr reagiert [203].

CeO_2 ist ein paramagnetischer Isolator mit einer Bandlücke von 3.0 eV [204]. Der energetische Abstand zwischen den O-2p und Ce-5d Niveaus Δ_{p-d} beträgt 6.0 eV [204].

Die Beschreibung des Oxides mit LDA bzw. GGA führt zu der typischen Unterschätzung des Gleichgewichtsvolumens für LDA bzw. der Überschätzung für GGA wie auch in [200] bemerkt. Mit Hilfe der Hybridfunktionale PBE0 und HSE ist hingegen eine wesentlich bessere Beschreibung des Gleichgewichtsvolumens möglich.

LDA und auch GGA unterschätzen, wie für diese Funktionale typisch, die Bandlücke. Auch die Resultate für Δ_{p-d} sind um ca. 0.4 eV zu klein. Für die Hybridfunktionale findet man die entgegengesetzte Situation. Sie überschätzen Δ_{p-d} und auch die Bandlücke. Hierzu sei auch auf Tabelle 3.3 verwiesen.

Die Details der nun diskutierten Rechnungen mit dem CP-PAW Code finden wir in Kapitel 3.3.1. Hierbei ist auch anzumerken, dass wir bei unserer Studie der Oxide des Cer's zwei unterschiedliche Setupkonfigurationen getestet haben. Unsere Ergebnisse mit dem PBE-Funktional sind für beide Setupkonfigurationen nahezu identisch und stimmen auch sehr gut mit dem des von da Silva et. al. gefundenen PBE Resultat mit der PAW-Implementierung des VASP Codes [186–189] überein. Die gefundene Gitterkonstante unterscheidet sich von dem von da Silva et. al. angegebenen Wert nur um 0.02 \AA für die Setupkonfiguration eins bzw. um 0.03 \AA für die Setupkonfiguration zwei. Für Δ_{p-d} erhalten wir eine Differenz von 0.07 bzw. 0.06 eV (siehe dazu Tabelle 3.3). Wird PBE0^r verwendet, dann bemerken wir zunächst, dass die Resultate für die Bandlücke Δ (siehe auch Zustandsdichte in 3.5) wesentlich stärker von dem verwendeten Setup abhängig sind

	a [\AA]	Δ_{p-d} [eV]	Δ [eV]
PBE [200]	5.47	5.64	
PBE [199]	5.47	5.8	1.7
PBE+U [200]	5.49	5.3	
HSE [200]	5.40	6.96	
HSE [199]	5.41	7.0	3.3
PBE0 [200]	5.39	7.93	
PBE	5.49	5.71	1.92
PBE K	5.49	5.61	1.82
PBE 70	5.48	5.74	1.93
PBE SE2	5.50	5.7	1.85
PBE0 ^r (Ce-f)	5.60	4.93	2.24
PBE0 ^r (Ce-f) K	5.60	4.85	2.15
PBE0 ^r (Ce-f) 70	5.59	4.96	2.26
PBE0 ^r (Ce-f)* SE2	5.62	4.97	1.75
PBE0 ^r (Ce-f)*	5.50	5.32	2.30
PBE0 ^r (Ce-f)	5.411	5.23	2.66
PBE0 ^r (Ce-spf, Osp)	5.60	4.78	2.30
PBE0 ^r (Ce-spf, Osp) K	5.60	4.72	2.25
PBE0 ^r (Ce-spf, Osp) 70	5.59	4.80	2.33
PBE0 ^r (Ce-spf, Osp)* SE2	5.62	4.76	1.85
PBE0 ^r (Ce-spf, Osp)*	5.50	5.22	2.35
PBE0 ^r (Ce-spf, Osp)	5.411	5.06	2.74
PBE0 ^r (Ce-spf, Osp, CVT)	5.60	4.45	2.59
PBE0 ^r (Ce-spf, Osp, CVT) K	5.60	4.43	2.57
PBE0 ^r (Ce-spf, CVT, Osp, CVT) 70	5.59	4.46	2.61
PBE0 ^r (Ce-spf, Osp, CVT)	5.411	4.72	3.08
PBE0 ^r (Ce-spf, Osp, CVT)*	5.50	4.93	2.66
PBE0 ^r (Ce-spf, Osp, CVT)* SE2	5.63	4.36	2.21
Expt.	5.411 [201, 202]	6.0 [204]	3.0 [204]

* ohne PBE0 Setup

CVT: Kern-Valenz Korrektur

SE2: Setup 2

K: $K=8 \times 8 \times 8$

70: 70 Ryd.

Tabelle 3.3: Experimentelle und theoretische Daten (Details der Rechnungen siehe Kapitel 3.3.1) für CeO_2 . Neben der Bandlücke Δ ist der Abstand zwischen den p-Zuständen des Sauerstoffs und den d-Zuständen des Cers Δ_{p-d} angegeben, des Weiteren die Gitterkonstante a.

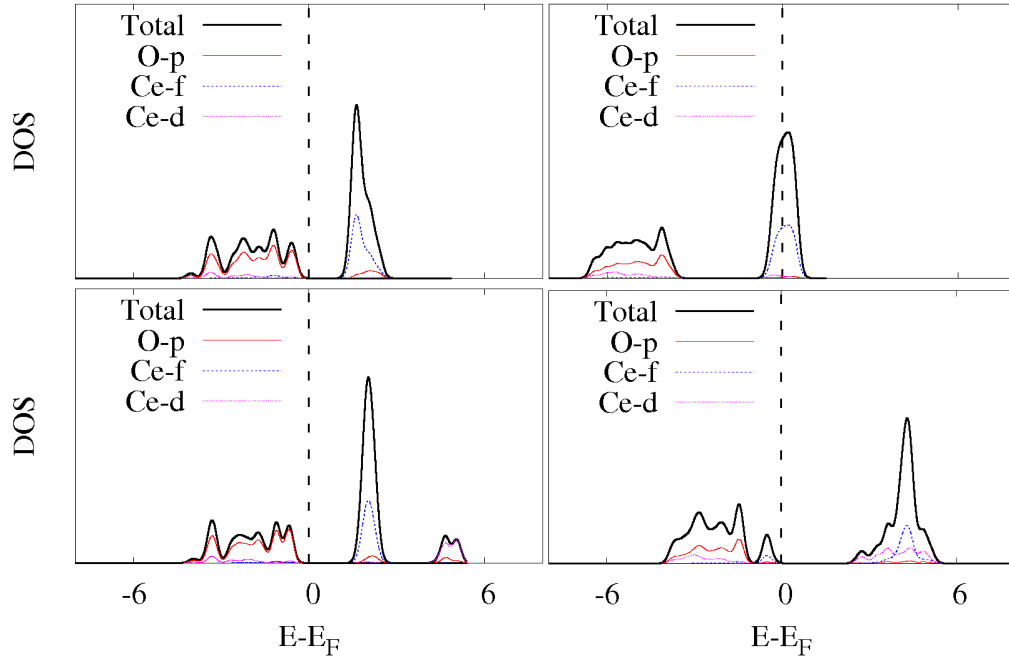


Abbildung 3.5: Zustandsdichten der beiden Ceriumoxide CeO_2 (linke Seite) und Ce_2O_3 (rechte Seite), jeweils für das PBE-Funktional (oben) und für das Hybridfunktional PBE0^r mit korrelierte f-Schale (unten) bei Setupkonfiguration eins (siehe Anhang C.3). CeO_2 besitzt keine besetzten f-Zustände und wird sowohl mit PBE sowie mit PBE0^r korrekt als Isolator beschrieben. Ce_2O_3 ist mit PBE hingegen (semi-) metallisch und mit PBE0^r nicht-metallisch.

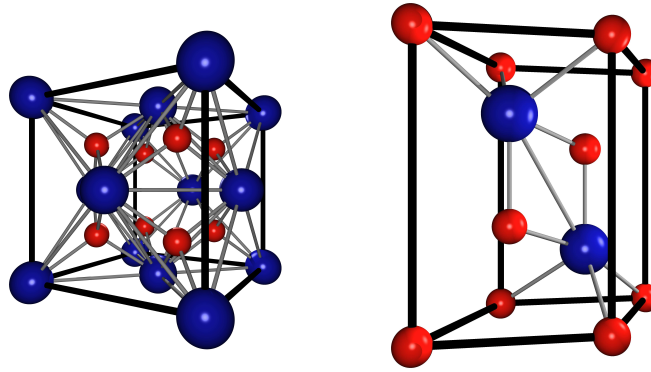


Abbildung 3.6: Die Einheitszellen von CeO_2 (links) und von Ce_2O_3 (rechts). Die Atome des Cer's sind in blau, die Sauerstoffatome in rot dargestellt. Das Bild wurde mittels eines Programms von Hendrik Schneider entworfen.

als bei den Rechnungen mit dem PBE Funktional. Wird beispielsweise nur die f-Schale korreliert, dann finden wir bei der Setupkonfiguration eins eine Bandlücke von 2.24 eV, für die Setupkonfiguration zwei eine Bandlücke von 1.75 eV. Der Unterschied ist mit fast 0.5 eV recht beträchtlich, mit PBE erhält man hingegen 1.92 eV bzw. 1.85 eV, also einen Unterschied von nur 0.07 eV. Diesen Trend sehen wir bei all unseren Hybridrechnungen für CeO_2 .

Für beide Setupkonfigurationen beobachten wir, dass die Bandlücke Δ umso größer wird, je mehr Schalen mit PBE0^r korreliert behandelt werden. Für Δ_{p-d} finden wir den entgegengesetzten Trend, Δ_{p-d} verkleinert sich bei zusätzlicher Korrelation. Anzumerken ist hier, dass ein kleinerer Wert für Δ_{p-d} auch bei der zu PBE0^r vergleichbaren LDA+U Rechnung beobachtet wird. Ebenfalls für beide Setups finden wir mit dem lokalen Hybridfunktional die Überschätzung der Gitterkonstante. Diese liegt deutlich über dem experimentellen Wert (ca. 3.8 Prozent) und ist nahezu unabhängig von der Beimischung des lokalen exakten Austausches. Zuletzt sei noch bemerkt, dass man eine zu PBE vergleichbare Gitterkonstante mit dem Hybridfunktional PBE0^r findet, wenn man das Setup nicht mit PBE0 sondern mit PBE konstruiert.

3.4.2 Ce_2O_3

Ce_2O_3 ist ein antiferromagnetischer Isolator mit einer experimentellen Bandlücke von 2.5 eV [205] und einem magnetischen Moment von $2.17 \mu_b$ [206]. Die Néel Temperatur liegt bei 9 K. Das Material kristallisiert wie die anderen Sesquioxide (sesqui=eineinhalbfach) der Lanthanide in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ mit den Gitterkonstanten $a=3.891 \text{ \AA}$ und

Atomtype	x	y	z
O ₁	0	0	0
O ₂	1/3	1/3	1-u _O
O ₃	-1/3	2/3	u _O
Ce ₁	-1/3	2/3	u _{Ce}
Ce ₂	1/3	1/3	1-u _{Ce}

Tabelle 3.4: Atompositionen der Sauerstoff bzw. der Atome des Cers von Ce₂O₃. Es gilt $\vec{r} = x\vec{a}_1 + y\vec{a}_2 + z\vec{a}_3$ mit den Gittervektoren $\vec{a}_1 = a(1, 0, 0)$, $\vec{a}_2 = a(1/2, \sqrt{3}/2, 0)$ und $\vec{a}_3 = c(0, 0, 1)$, wobei $a=3.891 \text{ \AA}$ und $c=6.059 \text{ \AA}$ ist. u_{Ce} bzw. u_O können mit $u_{Ce} = 0.245$ bzw. $u_O = 0.647$ angegeben werden [207].

$c=6.059 \text{ \AA}$ [207]. Die Struktur besitzt zwei interne Freiheitsgrade und die genauen Atompositionen sind in Tabelle 3.4 aufgelistet.

Cerium(III)oxid erscheint gelb (senffarben) [208]. Es ist eine eher seltene Verbindung. Wie in Kapitel 3.4 bereits erwähnt, beschreiben LDA bzw. GGA (PBE) dieses Material metallisch bzw. semi-metallisch. Des Weiteren ist der LDA und auch der GGA Grundzustand ferromagnetisch. In der Publikation von Fabris et. al. [197] wird zwar auf einen isolierenden antiferromagnetischen Grundzustand sogar für das LDA-Funktional hingewiesen, allerdings ist dieser vermutlich auf eine zu große Austauschspaltung in der Pseudopotentialrechnung zurückzuführen [209] wie auch in [200] bemerkt. LDA+U und auch die Hybridfunktionale sind hingegen in der Lage, den antiferromagnetischen isolierenden Grundzustand korrekt vorherzusagen.

Unsere mit dem CP-PAW Code gefundenen PBE Resultate sind mit denen von da Silva et. al. [200] vergleichbar. Hierzu sei auf die Tabelle 3.5 verwiesen, wo alle Resultate aufgelistet sind. Die Gitterkonstante a wird mit PBE im Vergleich zum Experiment um etwas mehr als ein Prozent unter-, c um etwas mehr als ein Prozent überschätzt. Die Bandlücke kollabiert bzw. mit der zweiten Setupkonfiguration finden wir eine semi-metallische Lösung mit einer Bandlücke von 0.03 eV (vergleiche hierzu auch mit Abbildung 3.5). Wir finden auch die typische Unterschätzung des magnetischen Moments mit PBE, bei unseren Rechnungen um fast ein μ_B im Vergleich zum Experiment. Mit PBE0^r finden wir hingegen eine isolierende Lösung, unabhängig davon, ob nur die f-Schale oder auch noch zusätzliche Schalen korreliert behandelt wurden. Wir erhalten ein magnetisches Moment in der Größenordnung von ca. 1.9 bis 2 μ_B , je nach Hybridbeitrag. Dieses Resultat ist praktisch identisch zu den Resultaten der Hybridfunktionale HSE bzw. dem vollen PBE0 Funktional und auch zu dem Ergebnis mit PBE+U. Beide Gitterkonstanten werden im Vergleich zum Experiment deutlich überschätzt. Die Gitterkonstante a um bis zu 2.8 Prozent, c sogar um bis zu 5 Prozent. Anzumerken ist, dass sich die Situation ähnlich wie bei CeO₂ etwas verbessert, wenn man das Setup nur mit dem PBE-Funktional konstruiert. Dann wird a nur noch um weniger als ein Prozent überschätzt, c allerdings noch um etwas mehr als 2 Prozent.

	a [\AA]	c [\AA]	m [μ_B]	Δ [eV]
PBE(AF) [200]	3.85	6.10	1.52	
PBE+U [200]	3.92	6.18	1.94	
HSE [200]	3.87	6.08	1.98	2.5
PBE0 [200]	3.87	6.07	1.98	3.5
PBE	3.83	6.15	1.25	0.00
PBE SE2	3.84	6.16	1.31	0.03
PBE0 ^r (Ce-f)	3.98	6.29	2.04	2.53
PBE0 ^r (Ce-f) K	3.98	6.29	2.04	2.59
PBE0 ^r (Ce-f) SE2	3.99	6.30	2.03	2.88
PBE0 ^r (Ce-f)*	3.92	6.20	1.97	2.71
PBE0 ^r (Ce-f)	3.891	6.059	2.02	2.28
PBE0 ^r (Ce-spf, O-sp)	3.98	6.29	1.96	2.36
PBE0 ^r (Ce-spf, O-sp) K	3.98	6.30	1.96	2.42
PBE0 ^r (Ce-spf, O-sp) SE2	4.0	6.29	1.96	2.89
PBE0 ^r (Ce-spf, O-sp)*	3.92	6.21	1.90	2.71
PBE0 ^r (Ce-spf, O-sp)	3.891	6.059	1.95	2.11
PBE0 ^r (Ce-spf, O-sp, CVT)	3.99	6.29	1.93	1.14
PBE0 ^r (Ce-spf, O-sp, CVT) K	3.99	6.29	1.91	1.21
PBE0 ^r (Ce-spf, O-sp, CVT) SE2	4.0	6.31	1.98	1.69
PBE0 ^r (Ce-spf, O-sp, CVT)*	3.92	6.20	1.91	1.67
PBE0 ^r (Ce-spf, O-sp, CVT)	3.891	6.059	1.90	0.87
Expt.	3.891 [207]	6.059 [207]	2.17 [206]	2.5 [205]

* ohne PBE0 Setup

CVT: Kern-Valenz Korrektur

SE2: Setup 2

K: $K=8 \times 8 \times 6$

Tabelle 3.5: Theoretische und experimentelle Beschreibung von Ce_2O_3 . Es sind sowohl die Gitterkonstanten a und c, sowie das magnetische Moment m und die Bandlücke Δ aufgelistet (siehe 3.3.1 für Details der Rechnungen).

3.4.3 Fazit

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Implementierung des PBE0^r-Funktionals in den CP-PAW-Code unkompliziert ist, wenn eine LDA+U Implementierung bereits vorhanden ist. Der Grund ist, dass PBE0^r wie LDA+U “on-site” Korrekturen sind und man einige von LDA+U bereitgestellten Routinen, wie z. B. die Berechnung der lokalen Dichtematrix, ebenfalls bei der Implementierung von PBE0^r verwenden kann.

Die mit dem implementierten Funktional gefundenen Resultate sind mit LDA+U vergleichbar. Die Rechenzeit ist im Gegensatz zu vollen PBE0 Rechnungen praktisch identisch zu einer reinen PBE Rechnung. Zu einem vergleichbaren Schluss kommen auch Tran et. al. [4] bzw. Jollet et. al. [156].

Im Wesentlichen finden wir für die mit dem CP-PAW Code studierten Materialien FeO, Fe₂O₃ bzw. CeO₂ und Ce₂O₃ eine gegenüber PBE wesentlich verbesserte Beschreibung der Bandlücke Δ und des magnetischen Moments m . Des Weiteren lässt sich sagen, dass für diese Materialien eine zusätzliche korrelierte Behandlung weiterer Schalen in der Regel zu einer Vergrößerung von Δ und m führt.

Gitterkonstanten werden mit PBE0^r generell etwa zwei bis vier Prozent zu groß beschrieben. Diese Situation ist praktisch nicht davon abhängig, wie viel lokaler exakter Austausch verwendet wird. Sie kann auch nicht mit einer PBE0 Konstruktion des Setups verbessert werden, die Gitterkonstanten werden dadurch nur noch größer. Hierzu ist anzumerken, dass der Einfluss der Setupkonstruktion auf die Resultate der Gitterkonstanten für die beiden f-Materialien CeO₂ und Ce₂O₃ wesentlich stärker ist als auf die Resultate, welche man für die beiden Eisenoxide findet. Des weiteren sei bemerkt, dass man auch in den Arbeiten von Tran et. al. [4] und Jollet et. al. [156] jeweils eine etwas zu große Gitterkonstante mit PBE0^r im Vergleich zum Experiment findet. Dies gilt für alle von Tran et. al. studierten Monooxide (MnO, FeO, CoO und NiO) und auch für das von [156] studierte UO₂ bzw. für die Plutoniumoxide PuO₂ bzw. Pu₂O₃.

Betrachtet man die Resultate für volle PBE0 bzw. HSE Rechnungen der Ceriumoxide von da Silva et. al. [200] (siehe die Tabellen 3.3 und 3.5), dann sieht man, dass diese beiden Funktionale, welche nichtlokalen exakten Austausch berücksichtigen, eine sehr gute Beschreibung der Gitterkonstanten liefern. Da in unserer lokalen Beschreibung ein solcher Beitrag nicht enthalten ist, ist anzunehmen, dass eine explizite Berücksichtigung von nichtlokalen exakten Austausch dieses Problem behebt. Falls diese Hypothese korrekt ist, dann wäre eine Untersuchung über die notwendige Größe der entsprechenden Umgebung nützlich.

4 RDMFT mit einem exakten Dichtematrixfunktional

“...not because they are easy, but because they are hard.”

(J. F. Kennedy)

In diesem Kapitel stellen wir die Grundlagen einer neuen Methode zur Beschreibung von stark korrelierten Materialien vor. Deren theoretische Basis bildet die reduzierte Dichtematrixfunktionaltheorie (RDMFT). Ziel ist eine verbesserte Beschreibung des elektronischen Grundzustandes. Mit der Methode sollen lokale Korrelationen des Systems behandelt werden.

Wir stellen zunächst ein exaktes Dichtematrixfunktional vor. Dann diskutieren wir den für die Berechnung des exakten Dichtematrixfunktionals notwendigen CI-Code und gehen auf dessen Numerik ein. Wir stellen des Weiteren einen RDMFT-Code zur Optimierung der Dichtematrizen vor und diskutieren erste Ergebnisse von RDMFT+CI Rechnungen.

4.1 Theoretische Grundlagen

In Kapitel 1.6 haben wir die Grundlagen der reduzierten Dichtematrixfunktionaltheorie (RDMFT) vorgestellt. Ein wesentlicher Vorteil der RDMFT ist, dass sich die Einteilchenterme exakt behandeln lassen und nur der Wechselwirkungsterm approximiert werden muss. Typische RDMFT-Funktionale wie beispielsweise das bekannte Goedecker-Umrigar Funktional [35] gehen auf eine Idee von Müller [210] zurück, welcher vorschlug, die exakte Zweiteilchendichte γ_2 durch die Einteilchendichtematrizen γ_1 (zur Definition von γ_1 bzw. γ_2 siehe Kapitel 1.3) mittels

$$\begin{aligned} \gamma_2(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2; \vec{x}_1, \vec{x}_2) &\approx \frac{1}{2} \gamma_1(\vec{x}_1; \vec{x}'_1) \gamma_1(\vec{x}_2; \vec{x}'_2) \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_i^{\frac{1}{2}+p} f_j^{\frac{1}{2}-p} \varphi_i^*(\vec{x}'_2) \varphi_i^*(\vec{x}_1) \varphi_j^*(\vec{x}'_1) \varphi_j(\vec{x}_2) \end{aligned} \quad (4.1)$$

zu approximieren, wobei p ein Parameter ist, φ_i die natürlichen Orbitale und f_i deren Besetzungszahlen [81].

Hier wird nun eine gänzlich neue Strategie zur Konstruktion von Dichtematrixfunktionalen vorgestellt, welche von Peter Blöchl vorgeschlagen wurde und im Rahmen dieser Arbeit untersucht und umgesetzt wird. Die Strategie ist exakt, falls die vollständige Wechselwirkung damit beschrieben wird. Dieses Dichtematrixfunktional wird dabei durch eine

volle CI-Rechnung unter der Zwangsbedingung einer festen Dichtematrix berechnet. Im Folgenden wird darauf nun näher eingegangen.

Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie gibt der Levy-Beweis [27] eine prinzipielle Strategie an, wie das Minimum des Energiefunktionals $E[\rho]$ gefunden werden kann. Dieselbe Strategie lässt sich auch auf ein Dichtematrixfunktional anwenden. Seien dazu Ψ_i normierte Wellenfunktionen (zunächst ganz allgemein im Fockraum definiert), welche im Mittel die Einteilchendichtematrix $\rho_{\beta,\alpha}$ haben, d. h.

$$\sum_i P_i \langle \Psi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Psi_i \rangle = \rho_{\beta,\alpha}. \quad (4.2)$$

Die Grundzustandsenergie E_0 ist dann durch den Ausdruck

$$E_0 = \min_{\rho_{\alpha,\beta} \rightarrow N} \left(\min_{P_i, \Psi_i \rightarrow \rho_{\alpha,\beta}} \sum_i P_i \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle \right) \quad (4.3)$$

gegeben, wobei $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}^{ext} + \hat{W}$. Die Notation $\rho_{\alpha,\beta} \rightarrow N$ soll hier kennzeichnen, dass die Dichtematrix in jedem Fall die Bedingungen der N-Repräsentabilität [38]

$$0 \leq f_i \leq 1 \quad (4.4)$$

$$\sum_i f_i = N \quad (4.5)$$

erfüllen muss. Mit $\min_{P_i, \Psi_i \rightarrow \rho_{\alpha,\beta}}$ fordern wir, dass das Ensemble Ψ_i mit den Wahrscheinlichkeiten P_i der Dichtematrix im Sinne von Gleichung 4.2 genügt.

Offensichtlich können wir 4.3 noch in der Form

$$E_0 = \min_{\rho_{\alpha,\beta} \rightarrow N} \left(\underbrace{\sum_{\alpha,\beta} t_{\alpha,\beta} \rho_{\beta,\alpha}}_{\text{Konstante bei fixer Dichtematrix}} + \min_{P_i, \Psi_i \rightarrow \rho_{\alpha,\beta}} \sum_i P_i \langle \Psi_i | \hat{W} | \Psi_i \rangle \right) \quad (4.6)$$

schreiben, da \hat{T} und \hat{V}^{ext} Einteilchenoperatoren sind. Hierbei ist $t_{\alpha,\beta}$ durch Gleichung 2.26 aus Kapitel 2.3 erklärt.

Für die Minimierung des Ausdrucks

$$\min_{P_i, \Psi_i \rightarrow \rho_{\alpha,\beta}} \sum_i P_i \langle \Psi_i | \hat{W} | \Psi_i \rangle \quad (4.7)$$

unter der Zwangsbedingung einer festen Dichtematrix und der Orthonormalität der Wellenfunktionen führen wir nun das exakte Dichtematrixfunktional $F^{\hat{W}}$ ein, welches die Lagrange-Multiplikatoren $V_{\alpha,\beta}$, $\Lambda_{i,j}$ bzw. κ enthält. Es ist durch die Gleichung

$$\begin{aligned} F^{\hat{W}}[\{\rho_{\alpha,\beta}\}] := & \min_{P_i, \Psi_i} \left(\sum_i P_i \langle \Psi_i | \hat{W} | \Psi_i \rangle + \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta} \left(\sum_i P_i \langle \Psi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Psi_i \rangle - \rho_{\beta,\alpha} \right) \right. \\ & \left. - \sum_{i,j} \Lambda_{i,j} (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{i,j}) - \kappa \left(\sum_i P_i - 1 \right) \right) \end{aligned} \quad (4.8)$$

definiert. Wir definieren zusätzlich eine nützliche Hilfsgröße $G^{\hat{W}}$. Diese ergibt sich durch den Ausdruck

$$G^{\hat{W}}[\{\rho_{\alpha,\beta}\}, \{\Psi_i\}, \{P_i\}] = \sum_i P_i \langle \Psi_i | \hat{W} | \Psi_i \rangle + \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta} \left(\sum_i P_i \langle \Psi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Psi_i \rangle - \rho_{\beta,\alpha} \right) - \sum_{i,j} \Lambda_{i,j} (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{i,j}) - \kappa \left(\sum_i P_i - 1 \right). \quad (4.9)$$

Für folgende Diskussionen benötigen wir noch die Ableitung des Funktionals $F^{\hat{W}}$ nach der Einteilchendichtematrix $\rho_{\alpha,\beta}$. Diese ergibt sich direkt aus den Lagrange-Multiplikatoren wie wir im Folgenden kurz nachrechnen. Seien dazu $\Psi_{0,i}^{\rho_{\alpha,\beta}}$ die vorliegenden Vielteilchenwellenfunktionen des Ensembles im Minimum und $P_{0,i}^{\rho_{\alpha,\beta}}$ deren zugehörige Wahrscheinlichkeiten. Dann ist

$$\begin{aligned} \frac{\partial F^{\hat{W}}}{\partial \rho_{\alpha,\beta}} &= \frac{\partial G^{\hat{W}}}{\partial \rho_{\alpha,\beta}} \Big|_{\Psi_{0,i}^{\rho_{\alpha,\beta}}, P_{0,i}^{\rho_{\alpha,\beta}}} \\ &= -V_{\beta,\alpha} + \sum_i \frac{\partial G^{\hat{W}}}{\partial \langle \Psi_i |} \frac{\partial \langle \Psi_i |}{\partial \rho_{\alpha,\beta}} \Big|_{\Psi_{0,i}^{\rho_{\alpha,\beta}}, P_{0,i}^{\rho_{\alpha,\beta}}} \\ &\quad + \sum_i \frac{\partial G^{\hat{W}}}{\partial |\Psi_i \rangle} \frac{\partial |\Psi_i \rangle}{\partial \rho_{\alpha,\beta}} \Big|_{\Psi_{0,i}^{\rho_{\alpha,\beta}}, P_{0,i}^{\rho_{\alpha,\beta}}} + \sum_i \frac{\partial G^{\hat{W}}}{\partial P_i} \frac{\partial P_i}{\partial \rho_{\alpha,\beta}} \Big|_{\Psi_{0,i}^{\rho_{\alpha,\beta}}, P_{0,i}^{\rho_{\alpha,\beta}}}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Die Ableitungen $\frac{\partial G^{\hat{W}}}{\partial |\Psi_i \rangle}$, $\frac{\partial G^{\hat{W}}}{\partial \langle \Psi_i |}$ und $\frac{\partial G^{\hat{W}}}{\partial P_i}$ verschwinden im Extremum, womit

$$\frac{\partial F^{\hat{W}}}{\partial \rho_{\alpha,\beta}} = -V_{\beta,\alpha} \quad (4.11)$$

folgt.

4.1.1 Das Funktional $G^{\hat{W}}$ im Extremum

Nimmt das Funktional $G^{\hat{W}}$ (siehe hierzu Definition 4.9) ein Extremum an, dann gilt

$$\frac{\partial G^{\hat{W}}}{\partial \langle \Psi_i |} \Big|_{\Psi_{0,i}, P_{0,i}} = 0 \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial G^{\hat{W}}}{\partial P_i} \Big|_{\Psi_{0,i}, P_{0,i}} = 0. \quad (4.13)$$

Führt man die Ableitungen explizit aus, dann ergibt sich

$$0 = P_{0,i} \hat{W} |\Psi_{0,i}\rangle + \sum_{\alpha,\beta} P_{0,i} V_{\alpha,\beta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta |\Psi_{0,i}\rangle - \sum_j \Lambda_{i,j} |\Psi_{0,j}\rangle \quad (4.14)$$

$$0 = \langle \Psi_{0,i} | \hat{W} | \Psi_{0,i} \rangle + \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta} \langle \Psi_{0,i} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Psi_{0,i} \rangle - \kappa = 0. \quad (4.15)$$

Eine Multiplikation der ersten Gleichung mit $\langle \Psi_{0,i} |$ und eine Multiplikation der zweiten Gleichung mit $P_{0,i}$ und jeweils eine Summation über alle i führt zu

$$0 = \sum_i P_{0,i} \langle \Psi_{0,i} | \hat{W} | \Psi_{0,i} \rangle + \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta} \sum_i P_{0,i} \langle \Psi_{0,i} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Psi_{0,i} \rangle - \sum_{i,j} \Lambda_{i,j} \langle \Psi_{0,i} | \Psi_{0,j} \rangle \quad (4.16)$$

$$0 = \sum_i P_{0,i} \langle \Psi_{0,i} | \hat{W} | \Psi_{0,i} \rangle + \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta} \sum_i P_{0,i} \langle \Psi_{0,i} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Psi_{0,i} \rangle - \kappa \sum_i P_{0,i}, \quad (4.17)$$

woraus sich sofort $\kappa = \sum_i \Lambda_{i,i}$ ergibt, da die Zwangsbedingungen erfüllt sind. Des Weiteren folgt

$$F[\{\rho_{\alpha,\beta}\}] = - \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta} \rho_{\beta,\alpha} + \underbrace{\kappa}_{=\sum_i \Lambda_{i,i}}. \quad (4.18)$$

Wir diskutieren später Rechnungen, in welchen wir uns sehr häufig auf eine Vielteilchenwellenfunktion des Ensembles beschränken. Um diese Rechnungen besser zu verstehen, ist eine explizite Diskussion dieses eingeschränkten Funktionals im Extremum sinnvoll. Ein wesentlicher Unterschied im Vergleich zu Rechnungen unter Verwendung eines Ensembles von Vielteilchenwellenfunktionen ist dabei, dass man sich hier bei vorliegender fester und ganzer Teilchenzahl nicht allgemein auf reine N -Teilchenwellenfunktionen beschränken kann, da es Dichtematrizen gibt, welche nicht durch eine einzige Vielteilchenwellenfunktion aus N -Teilchenwellenfunktionen dargestellt werden können (siehe dazu auch Kapitel 4.2.1 oder 4.4.1).

Eine triviale Konsequenz der Beschränkung auf eine einzige Vielteilchenwellenfunktion $\Psi := \Psi_1$ ist, dass der Lagrange Multiplikator κ in 4.8 nicht mehr erforderlich ist, da die Zwangsbedingung $\sum_i P_i = 1$ automatisch mit $P_1 = 1$ erfüllt ist. Es existiert weiterhin nur noch genau ein Lagrange-Multiplikator $\Lambda_{1,1}$, welcher die Normierung der Wellenfunktion Ψ sicherstellt. Wir definieren

$$\lambda := \Lambda_{1,1} \quad (4.19)$$

und können so dieses eingeschränkte, exakte Dichtematrixfunktional in der Form

$$F_{1WF}^{\hat{W}}[\{\rho_{\alpha,\beta}\}] := \min_{\Psi} \left(\underbrace{\langle \Psi | \hat{W} | \Psi \rangle + \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta} (\langle \Psi | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Psi \rangle - \rho_{\beta,\alpha}) - \lambda (\langle \Psi | \Psi \rangle - 1)}_{:= G_{1WF}^{\hat{W}}[\{\rho_{\alpha,\beta}\}, \Psi]} \right) \quad (4.20)$$

angeben.

Im Extremum kann man nun einen einfachen Zusammenhang zwischen dem Lagrange-Multiplikator λ und dem Koeffizienten des Vakuumzustandes der Wellenfunktion $\Psi_{c_0, \dots, 0}$ berechnen. Er lautet

$$\lambda c_{0, \dots, 0} = 0. \quad (4.21)$$

Hierzu betrachten wir Gleichung 4.14 im Sinne einer Wellenfunktion und multiplizieren sie von links mit dem Vakuumzustand $\langle 0 \dots 0 |$. Wir erhalten

$$\underbrace{\langle 0 \dots 0 | \hat{W} | \Psi_0^{\rho_{\alpha,\beta}} \rangle}_{=0} + \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta} \underbrace{\langle 0 \dots 0 | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Psi_0^{\rho_{\alpha,\beta}} \rangle}_{=0} - \lambda \langle 0 \dots 0 | \Psi_0^{\rho_{\alpha,\beta}} \rangle = 0.$$

Entsprechend kann man einen Zusammenhang zwischen den Lagrange-Multiplikatoren $V_{\alpha,\alpha}$, λ und dem Koeffizienten $c_{1,\dots,1}$, welcher zu der Slaterdeterminante mit der maximal möglichen Teilchenzahl $|1 \dots 1\rangle$ gehört ableiten. Er lautet

$$c_{1,\dots,1} \left(\langle 1 \dots 1 | \hat{W} | 1 \dots 1 \rangle + \sum_{\alpha} V_{\alpha,\alpha} - \lambda \right) = 0. \quad (4.22)$$

Multipliziert man hingegen mit den Einteilchenzuständen, definiert durch

$$|\Phi_\gamma\rangle := |0, \dots, 0, 1_\gamma, 0, \dots, 0\rangle, \quad (4.23)$$

dann lässt sich eine weitere Gleichung im Extremum nachrechnen. Zunächst ist

$$\begin{aligned} \underbrace{\langle \Phi_\gamma | \hat{W} | \Psi_0^{\rho_{\alpha,\beta}} \rangle}_{=0} + \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta} \langle \Phi_\gamma | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Psi_0^{\rho_{\alpha,\beta}} \rangle - \lambda \langle \Phi_\gamma | \Psi_0^{\rho_{\alpha,\beta}} \rangle &= 0 \\ \Rightarrow \sum_{\beta} V_{\gamma,\beta} c_{0,\dots,1_\beta,\dots,0} - \lambda c_{0,\dots,1_\gamma,\dots,0} &= 0. \end{aligned}$$

Für den Spezialfall $\lambda = 0$ ergibt sich eine Gleichung der Struktur $\mathbf{A}\vec{x} = \vec{0}$, von welcher aus der linearen Algebra bekannt ist, dass aus dieser Beziehung entweder die triviale Lösung $\vec{x} = \vec{0}$ folgt oder dass die Determinante der Matrix verschwindet. Somit ist

$$(\det(\mathbf{V}) = 0 \text{ und } \lambda = 0) \text{ oder } (c_{0,\dots,1_\gamma,\dots,0} = 0 \text{ für jedes } \gamma \text{ und } \lambda = 0). \quad (4.24)$$

Hierzu sei angemerkt, dass der Fall $\lambda = 0$ aufgrund von Gleichung 4.21 ein nicht so seltener Spezialfall ist.

4.2 Configuration Interaction mit der Car-Parrinello Methode

Für die Minimierung von $G_{1WF}^{\hat{W}}$ (siehe Gleichung 4.20) wird die Car-Parrinello Methode eingesetzt. Im Folgenden diskutieren wir die dafür notwendigen Grundlagen. Angemerkt sei, dass eine entsprechende Verallgemeinerung auf das Funktional $G^{\hat{W}}$ (siehe Definition 4.9) von Peter Blöchl programmiert wurde. Diese Verallgemeinerung werden wir im Rahmen dieser Arbeit aber nur bei einigen Testrechnungen benötigen und deswegen beschränken wir uns auf die Diskussion von $G_{1WF}^{\hat{W}}$.

Neben der Entwicklung einer Strategie zur Berechnungen eines Vielteilchenzustandes, welcher die vorgegebene Dichtematrix hat, ist weiterhin eine Strategie zu finden, wie man die Lagrange-Multiplikatoren berechnen kann. Darauf wird im Folgenden näher eingegangen. Es sei bemerkt, dass bezüglich des Minimierungsprozesses natürlich auch andere Verfahren eingesetzt werden können und noch nicht gesagt ist, dass sich die Car-Parrinello-Methode dazu wirklich am Besten eignet. Beispielsweise werden später auch noch einige einfache Transformationen vorgestellt, mit welchen man den Startzustand im ersten Schritt voroptimieren kann.

4.2.1 Vielteilchenzustände und Dichtematrix: Beispiele

Ist N_χ die Anzahl der korrelierten Orbitale, dann existieren auf diesem Raum genau 2^{N_χ} Slaterdeterminanten. Wesentlich hierzu ist auch die Anzahl der Slaterdeterminanten mit N -Teilchen, welche sich durch den Binomialkoeffizienten $\binom{N_\chi}{N}$ errechnen lässt.

Betrachtet man einen beliebigen Operator \hat{A} , welcher eine Summe von Produkten aus Erzeugern und Vernichtern gleicher Anzahl enthält, dann verschwindet der Erwartungswert zwischen Slaterdeterminanten unterschiedlicher Teilchenzahl, d. h.

$$\langle \Phi_i | \hat{A} | \Phi_j \rangle = 0 \quad \text{falls} \quad N_{\Phi_i} \neq N_{\Phi_j}. \quad (4.25)$$

Hierbei bezeichnet N_{Φ_i} die Teilchenzahl der Determinante Φ_i . Die wichtige Gleichung 4.25 wird später noch zur Konstruktion eines Startzustandes verwendet.

Im Rahmen der hier vorgestellten Methode muss das Ensemble der Vielteilchenwellenfunktionen $|\Psi_i\rangle$ mit den Wahrscheinlichkeiten P_i die Zwangsbedingungen 4.2 erfüllen. Hierbei soll noch auf die folgenden Spezialfälle aufmerksam gemacht werden:

- Es existiert keine Lösung, weil die Dichtematrix nicht den Bedingungen der N -Repräsentabilität (Gleichung 4.4) genügt.
- Die Lösung besteht nur aus Slaterdeterminanten mit N -Teilchen. Dies ist allgemein nur dann möglich, wenn man sich nicht auf eine Vielteilchenwellenfunktion des Ensembles einschränkt, da es mathematisch manchmal keine Lösung gibt, die Dichtematrix aus einer einzigen Vielteilchenwellenfunktion bestehend nur aus Slaterdeterminanten mit N -Teilchen zu konstruieren (siehe dazu das diskutierte Beispiel in Kapitel 4.4.1).
- Hat das Ensemble Ψ_i mit den Wahrscheinlichkeiten P_i die Dichtematrix $\rho_{\alpha,\beta}$ und lässt sich die i -te Vielteilchenwellenfunktion aus einer Superposition von Funktionen mit unterschiedlichen Teilchenzahlen auffassen, d. h. $|\Psi_i\rangle = \sum_N |\Psi_{N,i}\rangle$, dann hat das Ensemble mit den gleichen Wahrscheinlichkeiten P_i und den Vielteilchenwellenfunktionen $|\Psi'_i\rangle = \sum_N e^{i\varphi_{N,i}} |\Psi_{N,i}\rangle$ ebenfalls diese Dichtematrix, da

$$\begin{aligned} \langle \Psi'_i | \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha | \Psi'_i \rangle &= \sum_{N,N'} e^{i\varphi_{N,i}} e^{-i\varphi_{N',i}} \langle \Psi_{N',i} | \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha | \Psi_{N,i} \rangle \\ &= \sum_N \underbrace{e^{i\varphi_{N,i} - i\varphi_{N,i}}}_{=1} \langle \Psi_{N,i} | \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha | \Psi_{N,i} \rangle \\ &= \sum_N \langle \Psi_{N,i} | \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha | \Psi_{N,i} \rangle \\ &= \langle \Psi_i | \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha | \Psi_i \rangle. \end{aligned}$$

Für den Fall mit einer Wellenfunktion im Ensemble bedeutet dies beispielsweise, dass man jeden kompletten N -Teilchenkanal mit einem Phasenfaktor multiplizieren kann und das Ensemble immer noch die gleiche Dichtematrix wie zuvor hat.

Hierzu führen wir einige Spezialfälle als Beispiel an. Sei

$$\rho = \begin{pmatrix} a + \Delta & 0 \\ 0 & a \end{pmatrix}, \quad (4.26)$$

wobei wir aufgrund der N-Repräsentabilität (Gleichung 4.4)

$$0 \leq a + \Delta \leq 1 \quad (4.27)$$

$$0 \leq a \leq 1 \quad (4.28)$$

fordern müssen. Des Weiteren wollen wir bei diesem Beispiel den Fall genau eines Teilchens diskutieren, was bedeutet, dass sich die Spur der Dichtematrix zu eins addieren muss, d. h.

$$2a + \Delta = 1. \quad (4.29)$$

Bei nur einer Vielteilchenwellenfunktion des Ensembles lässt sich die Zwangsbedingung der Dichtematrix nur mit allen Teilchenzahlkanälen des Raumes mit $N_\chi = 2$ erfüllen (siehe auch Kapitel 4.4.1). Ein möglicher normierter Vielteilchenzustand, welcher diese Dichtematrix hat, ist dann gegeben durch

$$|\Psi\rangle = \sqrt{1 - a - \Delta}|00\rangle + \sqrt{\Delta}|10\rangle + \sqrt{a}|11\rangle. \quad (4.30)$$

Ein anderer möglicher Zustand wäre

$$|\Psi\rangle = \sqrt{1 - a - \Delta}|00\rangle + \sqrt{\Delta}|10\rangle - \sqrt{a}|11\rangle. \quad (4.31)$$

Dieser unterscheidet sich nur um den Phasenfaktor -1 von dem Zweiteilchenzustand. Betrachten wir hingegen die Dichtematrix

$$\rho = \begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & a + \Delta \end{pmatrix},$$

bei welcher im Gegensatz zum vorherigen Fall nur die Einträge in der Hauptdiagonalen vertauscht wurden, dann wird diese Matrix beispielsweise durch den Vielteilchenzustand

$$|\Psi\rangle = \sqrt{1 - a - \Delta}|00\rangle + \sqrt{\Delta}|01\rangle + \sqrt{a}|11\rangle$$

erfüllt. Man erhält diese Lösung, indem man in Gleichung 4.30 die beiden Bits miteinander vertauscht.

Im Falle eines Ensembles muss nicht auf mehrere Teilchenzahlkanäle zurückgegriffen werden. Das Ensemble

$$\begin{aligned} |\Psi_1\rangle &= |10\rangle \\ |\Psi_2\rangle &= |01\rangle \end{aligned}$$

mit den Wahrscheinlichkeiten $P_1 = a + \Delta$ und $P_2 = a$ hat die Dichtematrix 4.26. Die Zustände $|\Psi_1\rangle$ und $|\Psi_2\rangle$ sind zueinander orthogonal und die Summe der Wahrscheinlichkeiten ist aufgrund von Gleichung 4.29 genau 1.

4.2.2 Minimierung des eingeschränkten, exakten Dichtematrixfunktionals

In diesem Abschnitt diskutieren wir die Minimierung des eingeschränkten exakten Dichtematrixfunktionals $G_{1WF}^{\dot{W}}$, erklärt durch 4.20. Dieses soll mit Hilfe der Car-Parrinello Methode minimiert werden. Im Folgenden werden dazu die benötigten Gleichungen abgeleitet.

Die Lagrange-Funktion \mathcal{L} hat dabei folgende Gestalt:

$$\mathcal{L} = m\langle\dot{\Psi}|\dot{\Psi}\rangle - \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle + \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta}(\langle\Psi|\hat{c}_{\alpha}^{\dagger}\hat{c}_{\beta}|\Psi\rangle - \rho_{\beta,\alpha}) + \lambda(\langle\Psi|\Psi\rangle - 1). \quad (4.32)$$

Der erste Term beschreibt hierbei die fiktive kinetische Energie der Vielteilchenwellenfunktion Ψ mit der Masse m , der zweite die potentielle Energie und die beiden letzten Terme beschreiben die Zwangsbedingungen. Mit Hilfe der Euler-Lagrange-Gleichungen

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \langle\dot{\Psi}|} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \langle\Psi|} \quad (4.33)$$

erhalten wir die Bewegungsgleichungen, welche nur noch von den Lagrange- Multiplikatoren $V_{\alpha,\beta}$ bzw. λ abhängig sind:

$$m|\ddot{\Psi}\rangle = (-\hat{H} + \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta}\hat{c}_{\alpha}^{\dagger}\hat{c}_{\beta} + \lambda)|\Psi\rangle + m\gamma|\dot{\Psi}\rangle. \quad (4.34)$$

Hierbei ist zu bemerken, dass ein entsprechender Reibungsterm der Form $m\gamma|\dot{\Psi}\rangle$ hinzugefügt wurde.

Nun diskretisieren wir diese Gleichung mit Hilfe des Verlet-Algorithmuses [211, 212]. Wir erhalten

$$\begin{aligned} & \frac{m}{\Delta^2}(|\Psi(+)\rangle - 2|\Psi(0)\rangle + |\Psi(-)\rangle) = \\ & (-\hat{H} + \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta}\hat{c}_{\alpha}^{\dagger}\hat{c}_{\beta} + \lambda)|\Psi(0)\rangle - \frac{m\gamma}{2\Delta} \cdot (|\Psi(+)\rangle - |\Psi(-)\rangle). \end{aligned}$$

$|\Psi(+)\rangle$ ist hierbei der gesuchte Vielteilchenzustand im nächsten Zeitschritt, $|\Psi(0)\rangle$ der Vielteilchenzustand des aktuellen Zeitschritts (nicht zu verwechseln mit dem Grundzustand $|\Psi_0\rangle$) und $|\Psi(-)\rangle$ der Vielteilchenzustand des vorherigen Zeitschritts.

Wir definieren nun $\tilde{\alpha} := \frac{\Delta\gamma}{2}$ und erhalten nach einigen Umformungen folgendes Ergebnis für $|\Psi(+)\rangle$

$$\begin{aligned} |\Psi(+)\rangle &= \frac{\Delta^2}{m(1+\tilde{\alpha})}(-\hat{H} + \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta}\hat{c}_{\alpha}^{\dagger}\hat{c}_{\beta} + \lambda)|\Psi(0)\rangle \\ &+ \frac{2}{1+\tilde{\alpha}}|\Psi(0)\rangle - \frac{1-\tilde{\alpha}}{1+\tilde{\alpha}}|\Psi(-)\rangle \\ : &= |\bar{\Psi}\rangle + \frac{\Delta^2}{m(1+\tilde{\alpha})} \left(\sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta}\hat{c}_{\alpha}^{\dagger}\hat{c}_{\beta} + \lambda \right) |\Psi(0)\rangle. \end{aligned}$$

$|\Psi(+)\rangle$ kann unter Ausnutzung von $\mathbf{V} = \mathbf{V}^\dagger$, der Einführung der hermiteschen Operatoren \hat{C}_k (siehe hierzu deren Definition in Gleichung D.7 des Anhangs D.2) und der reellen Zahlen λ_k (Gleichung D.6, ebenfalls Anhang D.2) wie folgt geschrieben werden

$$|\Psi(+)\rangle = |\bar{\Psi}\rangle + \frac{\Delta^2}{m(1 + \tilde{\alpha})} \sum_k \lambda_k \hat{C}_k |\Psi(0)\rangle. \quad (4.35)$$

Hierbei wurden die Indizes α und β auf den Index $k = \alpha + N_\chi(\beta - 1)$ abgebildet. Die entsprechende Ableitung der Gleichung 4.35 findet man in Anhang D.2. Sie wird in Kapitel 4.2.5 zur Bestimmung der Lagrange-Multiplikatoren benötigt.

Anmerkung: In unserer Implementierung wird der Zustand $|\Psi(+)\rangle$ zuerst ohne Zwangskräfte propagiert, was zu dem Zustand $|\bar{\Psi}\rangle$ führt, welcher die Zwangsbedingungen geringfügig verletzt. In einem zweiten Schritt werden dann die Lagrange-Multiplikatoren errechnet (siehe 4.2.5) und der Term $\sum_{k=1} \lambda_k \hat{C}_k |\Psi(0)\rangle$ zu $|\Psi(+)\rangle$ hinzuaddiert, wodurch die Zwangsbedingungen wieder erfüllt sind.

4.2.3 Startzustände

Das CI-Programm benötigt zu Beginn der Rechnung einen Startzustand, welcher alle Zwangsbedingungen erfüllt. Um solche Zustände zu berechnen, werden wir nun einige unterschiedliche Strategien diskutieren. Es sei angemerkt, dass die Konstruktion eines Startzustandes kein triviales Problem ist. Historisch erfolgte dessen Entwicklung in mehreren Phasen. Im ersten Schritt wurde von mir eine Konstruktion unter Verwendung eines Newton-Verfahren vorgeschlagen. Diese Strategie funktioniert, erweist sich allerdings als nicht sehr effizient, d. h. zeitlich viel zu aufwendig. Im zweiten Schritt konstruierte Peter Blöchl einen Startzustand bestehend aus allen Teilchenzahlkanälen des Systems (Standardkonstruktion). In einem dritten Schritt entwickelte ich diese Idee weiter und eliminierte durch einfache Transformationen Teilchenzahlkanäle. Wir werden im Folgenden die beiden letztgenannten Entwicklungen ausführlicher beschreiben.

Standardkonstruktion des Startzustandes bei einer Vielteilchenwellenfunktion

Die nun vorgestellte Standardkonstruktion des Startzustandes geht auf eine Idee von Peter Blöchl zurück. Hierbei wird eine normierte Vielteilchenwellenfunktion, welche die vorgegebene Dichtematrix hat, sehr effizient konstruiert. Die Konstruktion beweist, dass es für jede Dichtematrix, deren Eigenwerte zwischen 0 und 1 liegen, mindestens eine Vielteilchenwellenfunktion im Fockraum gibt, welche diese Dichtematrix hat. Die Konstruktion eignet sich hervorragend für unsere Rechnungen, wenn wir uns auf eine Vielteilchenwellenfunktion des Ensembles beschränken.

Wir suchen einen Startzustand $|\Psi_S\rangle$, welcher die Gleichung

$$\langle \Psi_S | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Psi_S \rangle = \rho_{\beta,\alpha} \quad (4.36)$$

erfüllt. ρ ist hierbei eine $N_\chi \times N_\chi$ Dichtematrix. Für die Lösung berechnen wir zunächst einen normierten Vielteilchenzustand $|\Psi_D\rangle$, welcher die diagonale

Dichtematrix \mathbf{D} hat. \mathbf{D} kann hierbei aus ρ mit Hilfe der unitären Matrix \mathbf{U} erhalten werden. Es gilt

$$\mathbf{D} = \mathbf{U}^\dagger \rho \mathbf{U}. \quad (4.37)$$

Haben wir $|\Psi_D\rangle$ erhalten, dann nutzen wir im zweiten Schritt die Transformation

$$\hat{c}_\alpha^\dagger \rightarrow \sum_{\beta=1}^{N_\chi} U_{\beta,\alpha} \hat{c}_\beta^\dagger, \quad (4.38)$$

um $|\Psi_S\rangle$ zu berechnen.

Die prinzipielle Idee zur Ableitung unseres normierten Zustandes mit

$$\langle \Psi_D | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Psi_D \rangle = D_{\alpha,\alpha} \delta_{\alpha,\beta} \quad (4.39)$$

ist Gleichung 4.25 und die Tatsache, dass ein nichtnormierter Vielteilchenzustand, welcher die Zwangsbedingungen 4.39 erfüllt, leicht mit Hilfe des Vakuumzustandes über

$$|c_0|^2 = 1 - \sum_{N=1}^{N_\chi} |c_N|^2 \quad (4.40)$$

normiert werden kann. Sei also $|\Psi_D\rangle$ gegeben durch

$$|\Psi_D\rangle := \sum_{N=0}^{N_\chi} c_N |\Phi_N\rangle \quad |\Phi_N\rangle = |1 \dots 1_N 0 \dots 0\rangle. \quad (4.41)$$

Mit Hilfe dieser Definition besteht $|\Psi_D\rangle$ also aus $N_\chi + 1$ Slaterdeterminanten mit unterschiedlicher Teilchenzahl. Berechnet man nun das Objekt $\langle \Phi_N | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Phi_{N'} \rangle$, dann gilt

$$\langle \Phi_N | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Phi_{N'} \rangle = \delta_{\alpha,\beta} \delta_{N,N'} \theta_{N' \geq \beta} \quad |\Phi_N\rangle = |1 \dots 1_N 0 \dots 0\rangle, \quad (4.42)$$

wobei $\theta_{N' \geq \beta} = 1$ für $N' \geq \beta$ und 0 sonst. Damit ergibt sich für unsere Dichtematrix

$$\begin{aligned} \langle \Psi_D | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Psi_D \rangle &= \sum_{N=1}^{N_\chi} |c_N|^2 \theta_{N \geq \beta} \delta_{\alpha,\beta} \\ &= \sum_{N=\beta}^{N_\chi} |c_N|^2 \delta_{\alpha,\beta} = D_{\alpha,\beta} \delta_{\alpha,\beta}. \end{aligned} \quad (4.43)$$

Da $|\Psi_D\rangle$ per Konstruktion die Zwangsbedingungen für $\alpha \neq \beta$ erfüllt, betrachten wir im Folgenden nur noch die N_χ Gleichungen mit $\alpha = \beta$. Des Weiteren nehmen wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit an, dass $D_{\alpha,\alpha} \geq D_{\beta,\beta}$ für $\alpha \leq \beta$ gilt. Wir subtrahieren die Gleichung α von der Gleichung $\alpha + 1$. Damit erhalten wir

$$D_{\alpha,\alpha} - D_{\alpha+1,\alpha+1} = \sum_{N=\alpha}^{N_\chi} |c_N|^2 - \sum_{N=\alpha+1}^{N_\chi} |c_N|^2 = |c_\alpha|^2, \quad (4.44)$$

und somit die Lösung

$$c_N = \begin{cases} \pm\sqrt{1-D_{1,1}} & N=0 \\ \pm\sqrt{D_{N-1,N-1}-D_{N,N}} & 1 \leq N \leq N_\chi - 1 \\ \pm\sqrt{D_{N_\chi,N_\chi}} & N = N_\chi \end{cases} \quad (4.45)$$

Die Lösung für $N=0$ und $N = N_\chi$ haben wir hierbei direkt aus den Gleichungen 4.40 und 4.43 erhalten.

Mit den Koeffizienten 4.45 und Gleichung 4.41 können wir also einen Startzustand konstruieren, welcher die diagonale Dichtematrix \mathbf{D} hat und normiert ist. Für die Berechnung von $|\Psi_S\rangle$ (siehe Gleichung 4.36) verweisen wir auf die ausführliche Diskussion im Anhang D.3.

Startzustand mittels eines Monte-Carlo-Verfahrens

Der Startzustand der Standardkonstruktion enthält alle Slaterdeterminanten der Teilchenzahlen 0 bis N_χ .¹ Es kann vorteilhaft sein, einen Startzustand zu besitzen, welcher nicht alle Teilchenzahlkanäle enthält. Dies hat mehrere Gründe. Zum einen lässt sich somit die Anzahl der Slaterdeterminanten leicht reduzieren, da man sich auf einen Unterraum von Slaterdeterminanten bestimmter Teilchenzahlen beschränken kann, zum anderen verhindert man, dass eine kleine Fluktuation von Slaterdeterminanten eines nichtrelevanten Teilchenzahlkanals zu einer numerischen Fluktuation in den Lagrange-Multiplikatoren führt (siehe auch Kapitel 4.6.1). Weiterhin kann der Startzustand durch dieses Verfahren in der Regel energetisch optimiert werden.

Für die Standardkonstruktion des Startzustandes wird im Wesentlichen die Tatsache ausgenutzt, dass Slaterdeterminanten mit unterschiedlichen Teilchenzahlen zu verschwindenden Beiträgen in den Nichtdiagonalelementen der Dichtematrix führen, d. h. es gilt

$$\langle \Phi_N | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Phi_{N'} \rangle = 0 \quad \text{falls} \quad N_{\Phi_N} \neq N_{\Phi_{N'}}, \quad \text{und} \quad \alpha \neq \beta. \quad (4.46)$$

Der Startzustand wird daher von einem Satz aus Slaterdeterminanten erzeugt, in welchem alle Determinanten unterschiedliche Teilchenzahlen aufweisen. Mittels 4.46 kann man sich dann auf die Gleichungen der Diagonalbeiträge der Dichtematrix beschränken, da die Nichtdiagonalbeiträge per Konstruktion automatisch korrekt erfüllt sind.

Das nun vorgestellte Verfahren erweitert diese Strategie auf einen Satz von Slaterdeterminanten, in welchem auch Slaterdeterminanten gleicher Teilchenzahl verwendet werden können. Ist $|\Phi_i\rangle$ eine Determinante dieses Satzes, dann ist nur darauf zu achten, dass die Gleichung

$$\langle \Phi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Phi_j \rangle = 0 \quad \text{für} \quad \alpha \neq \beta \quad (4.47)$$

für alle beteiligten Slaterdeterminanten des Startzustandes erfüllt ist. Haben Φ_i und Φ_j die gleiche Teilchenzahl, dann müssen sich die Bitmuster von Φ_i und Φ_j um mehr als

¹In Spezialfällen verschwinden bestimmte Teilchenzahlen. Dies gilt beispielsweise, wenn $D_{N-1,N-1} - D_{N,N} = 0$ ist.

zwei Bits voneinander unterscheiden, damit 4.47 erfüllt werden kann. Leicht sieht man, dass folgende Aussage gültig ist: Sei $|\Psi\rangle$ ein Vielteilchenzustand der Form

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i |\Phi_i\rangle. \quad (4.48)$$

Gilt 4.47 für jede Kombination i, j der an $|\Psi\rangle$ beteiligten Slaterdeterminanten, dann ist die aus $|\Psi\rangle$ folgende Dichtematrix $\rho_{\beta,\alpha} = \langle \Psi | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Psi \rangle$ diagonal.

Beweis: Sei $\alpha \neq \beta$. Dann ist

$$\begin{aligned} \rho_{\beta,\alpha} &= \langle \Psi | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Psi \rangle \\ &= \sum_{i,j} c_j^* c_i \underbrace{\langle \Phi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Phi_j \rangle}_{=0} \\ &= 0. \end{aligned} \quad (4.49)$$

Damit verschwinden also die Nichtdiagonalbeiträge, d. h. es liegt eine Diagonalmatrix vor.

Anmerkung: Mit Gleichung 4.47 kann ein Satz von Slaterdeterminanten angegeben werden, der alle Determinanten enthält, welche 4.47 erfüllen. Mittels dieses Satzes kann dann ein Startzustand konstruiert werden. Allerdings ist dieser Satz im Allgemeinfall nicht eindeutig definiert, es gibt mehrere solcher Sätze. Betrachten wir den Fall $N_\chi = 4$, dann besteht ein möglicher Satz beispielsweise aus den Determinanten

$$|0000\rangle |1000\rangle |1100\rangle |0011\rangle |1110\rangle |1111\rangle, \quad (4.50)$$

ein anderer Satz aus

$$|0000\rangle |0100\rangle |1001\rangle |0110\rangle |0111\rangle |1111\rangle. \quad (4.51)$$

Im diesem Beispiel sind die Sätze vollständig angegeben. In der Regel vernachlässigen wir bei dem betrachteten Satz allerdings viele Teilchenzahlkanäle. Gibt N die Teilchenzahl des Gesamtsystems an, dann wird versucht den Startzustand so zu konstruieren, dass nur die Teilchenzahlkanäle $N-1$, N und $N+1$ eine Rolle spielen. Falls dies nicht möglich ist, dann müssen natürlich weitere Teilchenzahlkanäle hinzugefügt werden.

Die Entscheidung, möglichst nur die Teilchenzahlkanäle $N-1$, N und $N+1$ zu verwenden wurde a posteriori, also aufgrund von Erfahrung getroffen. Ein strenger mathematischer Beweis, unter welchen Bedingungen der Grundzustand bestimmte Teilchenzahlkanäle enthält bzw. nicht enthält, ist bisher nicht bekannt. Aufgrund der Tatsache, dass der exakte Grundzustand allgemein für eine nichtganze Teilchenzahl nur aus zwei Teilchenzahlkanälen besteht könnte man vermuten, dass dies allgemein gilt, wir am Ende der CI-Rechnung also immer nur zwei Teilchenzahlkanäle finden. Diese Vermutung ist aber falsch, wie das Gegenbeispiel aus Kapitel 4.4.1 sofort beweist.

Unser Startzustand mittels eines Monte-Carlo-Verfahren benutzt im ersten Schritt die

Standardkonstruktion und versucht dann, Teilchenzahlkanäle zu eliminieren. Warum so vorgegangen wird, wird im Folgenden ausführlicher erläutert.

Den Startzustand des Monte-Carlo-Verfahrens wollen wir mit dem Symbol Ψ_{MC} kennzeichnen. Wir schreiben ähnlich wie 4.41

$$|\Psi_{MC}\rangle := \sum_{i=1}^{N^{MC}} \tilde{c}_i |\Phi_i\rangle, \quad (4.52)$$

wobei zunächst nur festgelegt sein soll, dass für die an $|\Psi_{MC}\rangle$ beteiligten Determinanten 4.47 gelten muss.

Nun betrachten wir die zu erfüllende diagonalen Gleichungen der Dichtematrix, welche wir in nachfolgender Form aufschreiben:

$$\begin{aligned} 1 &= \sum_{i=1}^{N^{MC}} |\tilde{c}_i|^2 \\ D_{1,1} &= \sum_{i=1}^{N^{MC}} |\tilde{c}_i|^2 \theta_{1 \in \Phi_i} \\ &\vdots \\ D_{N_\chi, N_\chi} &= \sum_{i=1}^{N^{MC}} |\tilde{c}_i|^2 \theta_{N_\chi \in \Phi_i}. \end{aligned} \quad (4.53)$$

Hier haben wir ein neues Symbol eingeführt, das durch

$$\theta_{\alpha \in \Phi_i} = \begin{cases} 1 & \alpha \in \Phi_i \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.54)$$

erklärt ist. $\alpha \in \Phi_i$ bedeutet hierbei, dass das Einteilchenorbital mit Index α in der Slaterdeterminante Φ_i besetzt ist.

Mittels der $N_\chi + 1$ Gleichungen 4.53 unter Berücksichtigung der Forderung 4.47 können im Prinzip eine Vielzahl von Startzuständen errechnet werden. Dies ließe sich praktisch wie folgt umsetzen:

Sei ein Satz von Slaterdeterminanten $|\Phi_i\rangle$ vorgegeben, welcher 4.47 erfüllt. Die Anzahl der Determinanten des Satzes ist in der Regel immer größer als die Anzahl der Gleichungen. Geben wir nun willkürlich eine Anzahl von $|\tilde{c}_i|^2$ so vor, dass nur noch $N_\chi + 1$ Variablen übrig bleiben, dann könnten die fehlenden Variablen $|\tilde{c}_i|^2$ einfach durch das Lösen des entsprechenden Gleichungssystems errechnet werden. Dabei ergibt sich allerdings folgendes Problem: Es ist nicht sichergestellt, dass man so überhaupt eine Lösung erhält. Begründung: Man erhält oft Lösungen der Form $|\tilde{c}_i|^2 < 0$, mindestens für ein i . Klar ist, dass man durch vielfaches Ausprobieren irgendwann eine Lösung erhält so dass $|\tilde{c}_i|^2 \geq 0$ für alle i gültig ist. Allerdings ist diese Vorgehensweise nicht sonderlich praktikabel, da dies in der Regel für große N_χ recht lange dauert.

Aufgrund der eben diskutierten Problematik verfolgen wir eine andere Strategie. Wir

starten mit der Lösung der Standardkonstruktion und suchen nun nach Möglichkeiten, um daraus andere Lösungen zu erhalten. Prinzipielle Idee dabei ist das Ersetzen von Slaterdeterminanten gegen andere. Dies erläutern wir zunächst anhand eines einfachen Beispiels mit $N_\chi = 4$. Wir betrachten die Slaterdeterminanten $|0000\rangle$ und $|1111\rangle$. Beide sind in der Standardkonstruktion des Startzustandes enthalten, und zwar mit $|\tilde{c}_{0,0,0,0}|^2 = 1 - D_{1,1}$ bzw. $|\tilde{c}_{1,1,1,1}|^2 = D_{4,4}$. Für unser Beispiel sei nun $D_{4,4} > (1 - D_{1,1})$. Dann lassen sich die Gleichungen 4.53, ausgehend von der Standardkonstruktion, auch wie folgt schreiben

$$\begin{aligned}
1 &= \underbrace{|\tilde{c}_{0,0,0,0}|^2}_{1-D_{1,1}} + |\tilde{c}_{1,0,0,0}|^2 + |\tilde{c}_{1,1,0,0}|^2 + |\tilde{c}_{1,1,1,0}|^2 + \underbrace{|\tilde{c}_{1,1,1,1}|^2}_{(1-D_{1,1})+(D_{4,4}+D_{1,1}-1)} \\
D_{1,1} &= |\tilde{c}_{1,0,0,0}|^2 + |\tilde{c}_{1,1,0,0}|^2 + |\tilde{c}_{1,1,1,0}|^2 + \underbrace{|\tilde{c}_{1,1,1,1}|^2}_{(1-D_{1,1})+(D_{4,4}+D_{1,1}-1)} \\
D_{2,2} &= |\tilde{c}_{1,1,0,0}|^2 + |\tilde{c}_{1,1,1,0}|^2 + \underbrace{|\tilde{c}_{1,1,1,1}|^2}_{(1-D_{1,1})+(D_{4,4}+D_{1,1}-1)} \\
D_{3,3} &= |\tilde{c}_{1,1,1,0}|^2 + \underbrace{|\tilde{c}_{1,1,1,1}|^2}_{(1-D_{1,1})+(D_{4,4}+D_{1,1}-1)} \\
D_{4,4} &= \underbrace{|\tilde{c}_{1,1,1,1}|^2}_{(1-D_{1,1})+(D_{4,4}+D_{1,1}-1)}.
\end{aligned} \tag{4.55}$$

Nun ersetzen wir den kompletten Beitrag des Vakuumzustandes durch einen äquivalent großen Beitrag der Slaterdeterminante $|1100\rangle$, einen Teilbetrag der Slaterdeterminante $|1111\rangle$ (der Teilbetrag ist so groß wie der Beitrag des Vakuumzustandes) durch $|0011\rangle$. Diese Ersetzung ist möglich, da die Gleichung 4.47 erfüllt ist, die Determinanten $|1100\rangle$ und $|0011\rangle$ die gleiche Dichtematrix haben wie der Vakuumzustand $|0000\rangle$ und der Vierteilchenzustand $|1111\rangle$, des Weiteren die Norm nicht verletzt wird, weil zwei Beiträge gegen zwei äquivalent große Beiträge ersetzt werden. Damit verändert sich Gleichung 4.55 wie folgt

$$\begin{aligned}
1 &= \underbrace{|\tilde{c}_{1,1,0,0}|^2}_{=1-D_{1,1}} + |\tilde{c}_{1,0,0,0}|^2 + |\tilde{c}_{1,1,0,0}|^2 + |\tilde{c}_{1,1,1,0}|^2 + \underbrace{|\tilde{c}_{0,0,1,1}|^2}_{=1-D_{1,1}} + \underbrace{|\tilde{c}_{1,1,1,1}^{neu}|^2}_{D_{4,4}+D_{1,1}-1} \\
D_{1,1} &= |\tilde{c}_{1,0,0,0}|^2 + |\tilde{c}_{1,1,0,0}|^2 + |\tilde{c}_{1,1,1,0}|^2 + \underbrace{|\tilde{c}_{1,1,0,0}|^2}_{=1-D_{1,1}} + \underbrace{|\tilde{c}_{1,1,1,1}^{neu}|^2}_{D_{4,4}+D_{1,1}-1} \\
D_{2,2} &= |\tilde{c}_{1,1,0,0}|^2 + |\tilde{c}_{1,1,1,0}|^2 + \underbrace{|\tilde{c}_{1,1,0,0}|^2}_{=1-D_{1,1}} + \underbrace{|\tilde{c}_{1,1,1,1}^{neu}|^2}_{D_{4,4}+D_{1,1}-1} \\
D_{3,3} &= |\tilde{c}_{1,1,1,0}|^2 + \underbrace{|\tilde{c}_{0,0,1,1}|^2}_{=1-D_{1,1}} + \underbrace{|\tilde{c}_{1,1,1,1}^{neu}|^2}_{D_{4,4}+D_{1,1}-1} \\
D_{4,4} &= \underbrace{|\tilde{c}_{0,0,1,1}|^2}_{=1-D_{1,1}} + \underbrace{|\tilde{c}_{1,1,1,1}^{neu}|^2}_{D_{4,4}+D_{1,1}-1}.
\end{aligned} \tag{4.56}$$

Mittels der Ersetzung haben wir den Nullteilchenzustand komplett eliminiert, da dessen Beitrag nur in der Normierungsbedingung enthalten war und dieser Beitrag gegen einen Beitrag eines Zweiteilchenzustandes ersetzt wurde. Es sei bemerkt, dass wir in diesem Beispiel den Nullteilchenzustand nur deshalb komplett eliminieren können, da wir angenommen haben, dass $D_{4,4} > (1 - D_{1,1})$ gilt. Im Falle von $D_{4,4} < (1 - D_{1,1})$ könnten wir hingegen den Vierteilchenzustand komplett ersetzen und würden einen Teilbetrag des Nullteilchenzustandes beibehalten. Angemerkt sei, dass man natürlich nicht den kompletten Vierteilchenzustand ersetzen muss bzw. nicht den kompletten Nullteilchenzustand, sondern auch nur Teile davon ersetzen kann. Die eben beschriebene Strategie ist auch noch einmal für eine 6×6 Dichtematrix in Abbildung 4.1 illustriert. Hier sind sowohl der Startzustand der Standardkonstruktion sowie ein möglicher Schritt mit dem Monte-Carlo Verfahren dargestellt. Hier wird ebenfalls der Zustand mit der größten Teilchenzahl eliminiert. Die Gleichungen wurden graphisch in ein Bild mit Legosteinen übersetzt. Diese bildliche Darstellung ist in vielen Fällen sehr hilfreich. Wir werden nun versuchen die eben an einem Beispiel diskutierte Strategie im Folgenden allgemeiner darzustellen.

Sei

$$\begin{aligned} D_{\alpha,\beta} &= \delta_{\alpha,\beta} \sum_i |\tilde{c}_i|^2 \langle \Phi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Phi_i \rangle \\ 1 &= \sum_i |\tilde{c}_i|^2 \end{aligned}$$

mit

$$|\Psi_{MC}\rangle = \sum_i \tilde{c}_i |\Phi_i\rangle$$

und Φ_i ein Satz von Determinanten für welchen 4.47 gilt. Aus der Menge K_i der Indizes i , welche im Einzelnen auf die Determinanten Φ_i verweisen, wird nun eine Teilmenge K ausgewählt.² Diese Teilmenge gibt die Slaterdeterminanten an, welche zum Teil oder vollständig ersetzt werden sollen. Die verbleibende Menge der i nennen wir L . Es gelten die Beziehungen

$$\begin{aligned} K_i &= K \cup L \\ K \cap L &= \emptyset. \end{aligned}$$

Wir definieren nun eine Größe der Form

$$c_\nu^2 := \nu \min_{i \in K} (|\tilde{c}_i|^2)$$

wobei ν ein Parameter zwischen 0 und 1 ist.

Seien nun die Teilmengen K und L vorgegeben und ein c_ν^2 fest. Sei weiterhin M eine

²Zum besseren Verständnis sei angemerkt, dass K_i im ersten Schritt des Monte-Carlo Verfahrens auf die Determinanten des Startzustandes verweist.

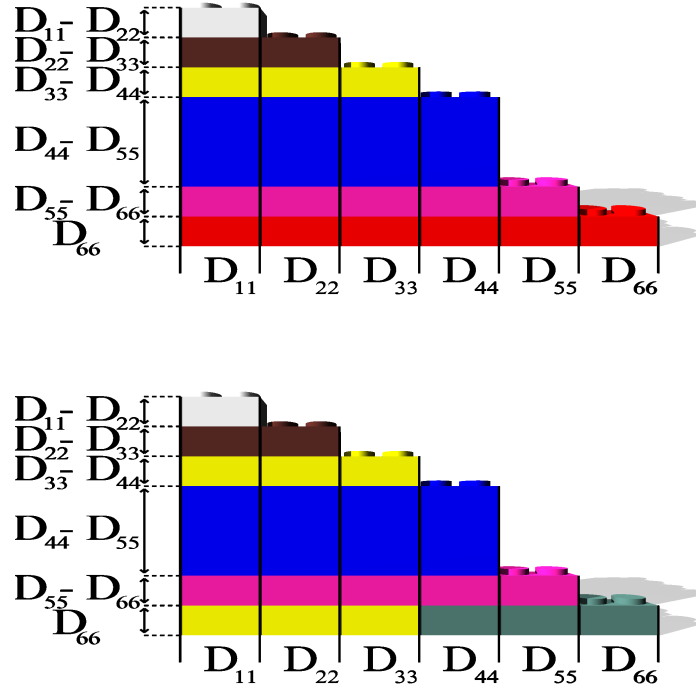


Abbildung 4.1: Grafische Illustration von Startzuständen mittels “Legosteinen”. Jeder Legostein steht für eine Slaterdeterminante des Startzustandes, dessen Höhe das Betragsquadrat der Determinante angibt, seine Länge jeweils deren Teilchenzahl. Die genaue Position gibt Auskunft darüber, ob die Determinante zu dem jeweiligen Diagonalelement der Dichtematrix beiträgt oder nicht. Die Gesamthöhe aller Steine liefert den Betrag des entsprechenden Diagonalelements $D_{\alpha,\alpha}$ der Dichtematrix. Als Beispiel betrachten wir den blauen Stein der oberen Grafik. Er steht für die Slaterdeterminante $|111100\rangle$. Sein Beitrag zu $D_{1,1}$, $D_{2,2}$, $D_{3,3}$ und $D_{4,4}$ ist jeweils $|c_{111100}|^2 = D_{4,4} - D_{5,5}$, sein Beitrag zu $D_{5,5}$ und $D_{6,6}$ verschwindet. Obere Grafik: Standardkonstruktion des Startzustandes einer 6×6 Dichtematrix. Es werden nur Slaterdeterminanten unterschiedlicher Teilchenzahl verwendet. Untere Grafik: Ein möglicher Schritt mittels des Monte-Carlo Verfahrens. Ausgehend von der Standardkonstruktion werden der 6-Teilchenzustand und ein Teil des Vakuumzustandes gegen die Determinanten $|111000\rangle$ und $|000111\rangle$ ersetzt. Der Vakuumzustand ist nicht als “Legostein” dargestellt. Die Grafik wurde mit Hilfe eines Programms von Hendrik Schneider gestaltet.

Menge aus Indizes, welche die Slaterdeterminanten angibt, die in den Startzustand neu eingebracht werden sollen. Die Menge M soll dabei kein Element enthalten, welches in K enthalten ist, d. h.

$$K \cap M = \emptyset.$$

Obwohl nach Voraussetzung M kein Element aus K enthält, kann M Elemente aus L enthalten. Wir teilen daher die Menge L in zwei Teilmengen L' und L'' auf und definieren diese über

$$\begin{aligned} L &= L' \cup L'' \\ L' &= M \cap L. \end{aligned}$$

Sei nun $|\Psi_{MC}\rangle$ ein normierter Vielteilchenzustand, welcher die diagonale Dichtematrix $D_{\alpha,\beta}$ hat. Gilt

$$\sum_{i \in K} \langle \Phi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Phi_i \rangle = \sum_{i \in M} \langle \Phi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Phi_i \rangle \quad (4.57)$$

für jedes α , des Weiteren die Normierungsbedingung

$$\begin{aligned} \sum_{i \in K} c_\nu^2 &= \sum_{i \in M} c_\nu^2 \\ \Rightarrow \quad &\text{die Mengen } K \text{ und } M \text{ sind gleichmächtig,} \end{aligned} \quad (4.58)$$

dann erfüllt der Vielteilchenzustand

$$|\Psi'_{MC}\rangle = \underbrace{\sum_{i \in L''} \tilde{c}_i |\Phi_i\rangle}_{:=|\Psi_{L''}\rangle} + \underbrace{\sum_{i \in L'} \sqrt{|\tilde{c}_i|^2 + c_\nu^2} |\Phi_i\rangle}_{:=|\Psi_{L'}\rangle} + \underbrace{\sum_{i \in K} \sqrt{|\tilde{c}_i|^2 - c_\nu^2} |\Phi_i\rangle}_{:=|\Psi_K\rangle} + \underbrace{\sum_{i \in M \wedge i \notin L'} c_\nu |\Phi_i\rangle}_{:=|\Psi_{M \wedge \bar{L}'}\rangle} \quad (4.59)$$

ebenfalls die Normierung und die diagonale Dichtematrix $D_{\alpha,\beta}$, wenn für jede Determinante von Ψ'_{MC} 4.46 gilt.

Der Beweis dieser Aussage erfolgt durch Nachrechnen der Identitäten

$$\langle \Psi'_{MC} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Psi'_{MC} \rangle = \langle \Psi_{MC} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Psi_{MC} \rangle \quad (4.60)$$

bzw.

$$\langle \Psi'_{MC} | \Psi'_{MC} \rangle = \langle \Psi_{MC} | \Psi_{MC} \rangle \quad (4.61)$$

und ist im Anhang D.4 explizit dargestellt. Hierbei wird ausgenutzt, dass der Operator $\hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha$ jede Slaterdeterminante eines Zustandes $|\Psi_1\rangle = \sum_{i \in R} c_i |\Phi_i\rangle$ entweder reproduziert oder auf Null abbildet, d. h.

$$\hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha |\Psi_1\rangle = \sum_{i \in R} \theta_{\alpha \in \Phi_i} c_i |\Phi_i\rangle.$$

R ist wieder die Menge der Indizes aus welcher der Zustand $|\Psi_2\rangle$ aufgebaut ist und $\theta_{\alpha \in \Phi_i}$ ist durch Gleichung 4.54 erklärt. Existiert nun ein weiterer Zustand $|\Psi_1\rangle = \sum_{i \in Q} c_i |\Phi_i\rangle$ und haben die Mengen R und Q kein gemeinsames Element, d. h.

$$Q \cap R = \emptyset, \quad (4.62)$$

dann folgt direkt, dass für den Erwartungswert $\langle \Psi_2 | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Psi_1 \rangle$

$$\langle \Psi_2 | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Psi_1 \rangle = 0 \quad (4.63)$$

gilt.

Zum Verständnis sei angemerkt, dass der Nachweis von 4.60 und 4.61 für den kompletten Beweis ausreicht, da Ψ_{MC} Normierung und diagonale Dichtematrix hat und Ψ'_{MC} nach Voraussetzung der Gleichung 4.46 genügen muss, wodurch die Nichtdiagonalbeiträge der Dichtematrix verschwinden.

Der Programmablauf bei der Konstruktion eines Startzustandes mit dem Monte-Carlo Verfahren ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Man wählt einen Satz von Teilchenzahlkanälen aus, welche in der Grundzustandswellenfunktion vermutet werden. Dann beginnt man mit der Standardkonstruktion und eliminiert die anderen Teilchenzahlkanäle soweit dies möglich ist. Hierzu werden zwei Slaterdeterminanten ausgewählt, welche nicht in dem vorgegebenen Satz enthalten sind und versucht, diese gegen zwei andere Determinanten des vorgegebenen Satzes zu ersetzen. Angemerkt sei, dass man natürlich auch mehr als zwei Determinanten wählen könnte, sich hier aber der Einfachheit halber auf zwei beschränkt wurde. Weiterhin sei bemerkt, dass in der aktuellen Version des Programms die Determinanten immer komplett ersetzt werden, wenn dies möglich ist. Dies bedeutet, dass ν in 4.57 immer zu eins gewählt wird. Hier ist also noch Optimierungspotential vorhanden.

In Abbildung 4.3 sind zwei CI-Rechnungen zu sehen, wobei bei Beiden die gleiche Dichtematrix vorliegt. Hierbei handelt es sich um die Grundzustandsdichtematrix einer Hubbard-Kette mit 6 Plätzen bei $U=24$, $t=-2$ und halber Füllung. Der volle Wechselwirkungsoperator der Hubbard-Kette wurde an das CI-Programm übergeben. Bei der einen Rechnung wurde die Standardkonstruktion für die Berechnung des Startzustandes verwendet, im anderen Fall das Monte-Carlo Verfahren benutzt. Den energetische Unterschied ΔE der beiden Konstruktionen sieht man, wenn man die beiden CI-Energien im ersten Schritt der CI-Rechnung miteinander vergleicht. Dieser ist für das gezeigte Beispiel recht beträchtlich. Es ist anzumerken, dass der Energieunterschied von der Gestalt der Dichtematrix abhängig ist. Dies hängt damit zusammen, dass die Standardkonstruktion immer die Determinante mit der maximalen Teilchenzahl beimischt und diese Beimischung mit dem kleinsten Eigenwert der Dichtematrix zusammenhängt. Einen großen Energiegewinn kann man in der Regel dadurch erzielen, wenn man Slaterdeterminanten mit einer hohen Teilchenzahl eliminiert, falls dies mit der Dichtematrix vereinbar ist. Ein einfaches Argument dafür ist, dass diese Determinanten in der Regel viele Doppelbesetzungen aufweisen.

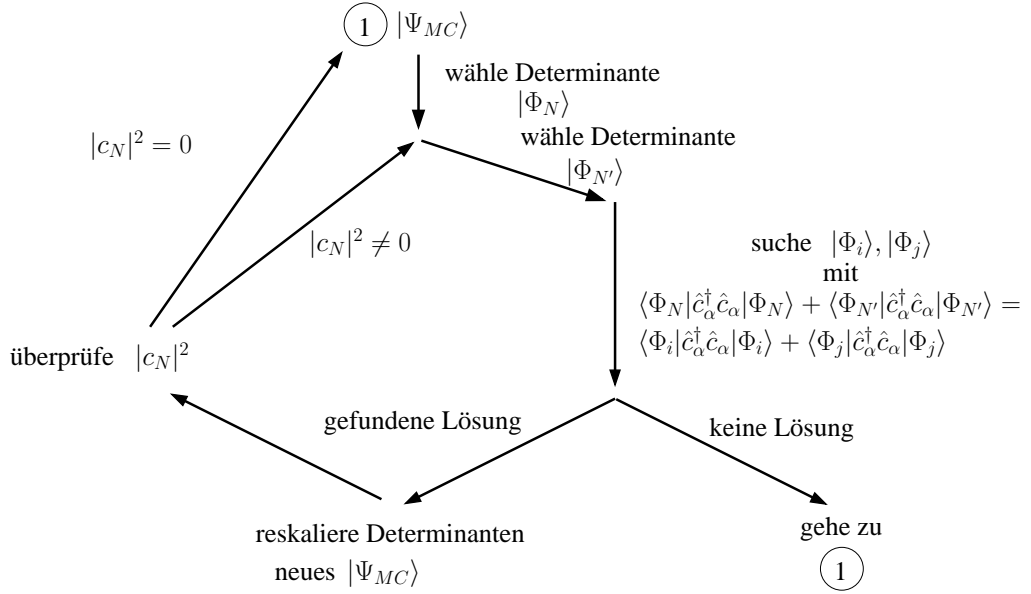


Abbildung 4.2: Programmablauf bei der Konstruktion des Startzustandes. Hierbei werden zwei Slaterdeterminanten $|\Phi_N\rangle$ und $|\Phi_{N'}\rangle$ des aktuellen Vielteilchenzustandes ausgewählt, welche nicht zwingend die gleiche Teilchenzahl aufweisen müssen. Es wird nach zwei weitere Determinanten $|\Phi_i\rangle$ und $|\Phi_j\rangle$ gesucht, welche die gleiche Dichtematrix wie $|\Phi_N\rangle$ und $|\Phi_{N'}\rangle$ haben, des Weiteren der Bedingung 4.47 genügen. Existiert eine Lösung, dann wird ein Startzustand $|\Psi_{MC}\rangle$ berechnet. Existieren mehrere Lösungen, dann wird die energetisch günstigste Lösung ausgesucht.

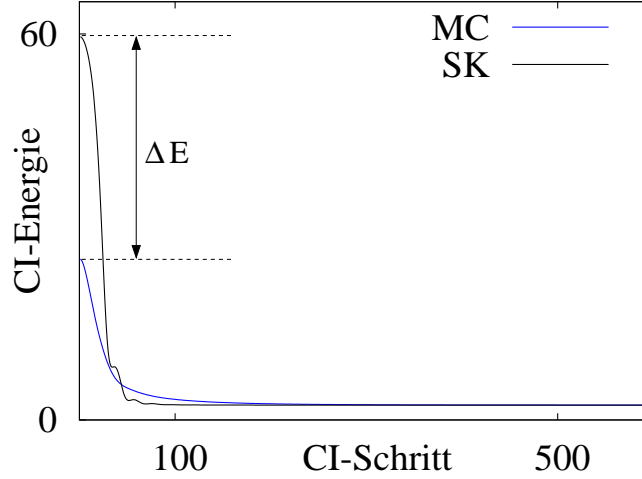


Abbildung 4.3: Standardkonstruktion des Startzustandes (SK) und Konstruktion mit Hilfe des Monte-Carlo Verfahrens (MC) im Vergleich zueinander ($U=24$, $t=-2$, $N=6$). ΔE bezeichnet die energetische Differenz zwischen beiden Zuständen. Es wird weiterhin gezeigt, dass man mit beiden Startzuständen die gleiche Grundzustandsenergie erhält. Details sind im Text zu finden.

4.2.4 Startzustand: Ein Ensemble für $N_\chi = 4$

Wir suchen einen Startzustand für eine diagonale Dichtematrix $D_{\alpha,\beta}$ für den Spezialfall $N_\chi = 4$. Für die Dichtematrix wird

$$1 \geq D_{1,1} \geq D_{2,2} \geq D_{3,3} \geq D_{4,4} \geq 0 \quad (4.64)$$

und

$$\sum_i D_{i,i} = 2 \quad (4.65)$$

angenommen. Die Vielteilchenwellenfunktionen sollen alle aus Slaterdeterminanten mit 2 Teilchen bestehen. Prinzipielle Idee ist, neben der Slaterdeterminante $|1100\rangle$ nur noch “Einteilchenanregungen” dieser Slaterdeterminante zuzulassen. Die zu betrachtenden Determinanten sind also

$$|1100\rangle |1010\rangle |1001\rangle |0110\rangle |0101\rangle. \quad (4.66)$$

In einem ersten Schritt konstruieren wir nun ein Ensemble aus Wellenfunktionen Ψ_i , wobei jede Wellenfunktion genau eine der obigen Determinanten enthält. Es werden dabei nur die Wahrscheinlichkeiten P_i variiert um eine Lösung für die Dichtematrix zu erhalten. Daran ist vorteilhaft, dass die Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix automatisch

verschwinden und die Vielteilchenwellenfunktionen orthonormal zueinander sind. Allgemein müssen nun noch die Zwangsbedingungen

$$\begin{aligned}
D_{\alpha,\alpha} &= \sum_i P_i \langle \Psi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Psi_i \rangle \\
&= \sum_i P_i \langle \Phi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Phi_i \rangle \\
&= \sum_i P_i \theta_{\alpha \in \Phi_i} \\
1 &= \sum_i P_i
\end{aligned} \tag{4.67}$$

erfüllt werden (d. h. alle anderen Zwangsbedingungen sind per Konstruktion erfüllt), wobei $\theta_{\alpha \in \Phi_i}$ durch Definition 4.54 erklärt ist. Für die weitere Vorgehensweise definieren wir nun zunächst ein Symbol der Form

$$|10X\rangle = \begin{cases} |1010\rangle & \text{oder} \\ |1001\rangle \end{cases} \tag{4.68}$$

Entsprechend soll weiterhin das Symbol $|01X\rangle$ erklärt sein. Wir bemerken nun, dass ein Lösungsansatz der Form

$$\begin{aligned}
P_1 &= 1 - (1 - D_{1,1}) - (1 - D_{2,2}) & |1100\rangle \\
P_2 &= 1 - D_{1,1} & |01X\rangle \\
P_3 &= 1 - D_{2,2} & |10X\rangle
\end{aligned} \tag{4.69}$$

sowohl die Zwangsbedingung der Normierung sowie die Zwangsbedingungen $D_{1,1}$ bzw. $D_{2,2}$ erfüllt. Hierbei ist zu beachten, dass die P_i nicht negativ werden können, was man mit 4.64 und 4.65 recht leicht nachrechnen kann. Nun geben wir mittels Fallunterscheidung eine allgemeine Lösung an. Diese ist notwendig, um die nicht erlaubte Lösung $P_i < 0$ auszuschließen.

Sei dazu $1 - D_{1,1} \leq D_{3,3}$. Dann erfüllt das Ensemble

$$\begin{aligned}
P_1 &= 1 - (1 - D_{1,1}) - (1 - D_{2,2}) & |1100\rangle \\
P_2 &= 1 - D_{1,1} & |0110\rangle \\
P_3 &= D_{3,3} - (1 - D_{1,1}) & |1010\rangle \\
P_4 &= D_{4,4} & |1001\rangle
\end{aligned} \tag{4.70}$$

die Zwangsbedingungen 4.67. Der Nachweis ergibt sich einfach durch Nachrechnen. Explizit zeigen wir dies für $D_{1,1}$

$$\begin{aligned}
\sum_i P_i \langle \Psi_i | \hat{c}_1^\dagger \hat{c}_1 | \Psi_i \rangle &= 1 - (1 - D_{1,1}) - (1 - D_{2,2}) + D_{3,3} - (1 - D_{1,1}) + D_{4,4} \\
&= 1 - 1 + D_{1,1} - 1 + D_{2,2} + D_{3,3} - 1 + D_{1,1} + D_{4,4} \\
&= D_{1,1} + \underbrace{D_{1,1} + D_{2,2} + D_{3,3} + D_{4,4} - 2}_{=0} \\
&= D_{1,1}.
\end{aligned} \tag{4.71}$$

Für den noch zu diskutierenden Fall $1 - D_{1,1} \geq D_{3,3}$ geben wir ebenfalls eine Lösung an. Wir zeigen dabei zunächst, dass aus $1 - D_{1,1} \geq D_{3,3}$ die Beziehung $1 - D_{2,2} \leq D_{4,4}$ folgt. Hierzu betrachten wir die Gleichung $\sum_{i=1}^4 D_{i,i} = 2$, welchen wir auch in der Form $\sum_{i=2}^4 D_{i,i} - 1 = 1 - D_{1,1}$ schreiben können. Mit der Voraussetzung $1 - D_{1,1} \geq D_{3,3}$ ergibt sich

$$\sum_{i=2}^4 D_{i,i} \geq D_{3,3} \Rightarrow D_{2,2} + D_{4,4} - 1 \geq 0.$$

Aus $D_{2,2} + D_{4,4} - 1 \geq 0$ folgt $1 - D_{2,2} \leq D_{4,4}$ und damit können wir nun auch hier eine Lösung angeben. Sie lautet

$$\begin{aligned} P_1 &= 1 - (1 - D_{1,1}) - (1 - D_{2,2}) & |1100\rangle \\ P_2 &= 1 - D_{2,2} & |1001\rangle \\ P_3 &= D_{4,4} - (1 - D_{2,2}) & |0101\rangle \\ P_4 &= D_{3,3} & |0110\rangle. \end{aligned} \tag{4.72}$$

Der Nachweis erfolgt auch hier durch einfaches Nachrechnen.

Wir diskutieren nun noch, wie wir die Anzahl der zu betrachtenden Wellenfunktionen in diesem Ensemble reduzieren können. Betrachten wir dazu 4.70 bzw. 4.72 und die beiden, jeweils nur aus einer Determinante bestehenden Wellenfunktionen $|\Psi_2\rangle = |1001\rangle$ und $|\Psi_4\rangle = |0110\rangle$ des entsprechenden Ensembles. Wir suchen nun nach einer normierten Wellenfunktion der Form

$$|\bar{\Psi}_2\rangle = a|1001\rangle + b|0110\rangle \quad \bar{P}_2 = P_2 + P_4, \tag{4.73}$$

welche die gleiche Dichtematrix wie $P_2|\Psi_2\rangle + P_4|\Psi_4\rangle$ hat. Unter dieser Voraussetzung kann dann das Ensemble mit nur noch drei Vielteilchenwellenfunktionen Ψ_1 , $\bar{\Psi}_2$ und Ψ_3 und den dazugehörigen Wahrscheinlichkeiten P_1 , \bar{P}_2 und P_3 verwendet werden. Hierfür können wir uns erneut auf die Diagonalelemente der Dichtematrix konzentrieren, da $\langle \bar{\Psi}_2 | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \bar{\Psi}_2 \rangle = 0$ ist, falls $\alpha \neq \beta$. Wir erhalten nun folgende Gleichung

$$P_2 \langle \Psi_2 | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Psi_2 \rangle + P_4 \langle \Psi_4 | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Psi_4 \rangle = \bar{P}_2 \langle \bar{\Psi}_2 | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \bar{\Psi}_2 \rangle. \tag{4.74}$$

Setzen wir für α explizit die möglichen Werte eins bis vier ein, dann sind zwei der vier erhaltenen Gleichungen zueinander äquivalent. Die beiden verbleibenden, nicht zueinander äquivalenten Gleichungen lauten

$$P_2 = \bar{P}_2 a^2 \tag{4.75}$$

$$P_4 = \bar{P}_2 b^2. \tag{4.76}$$

Daraus kann man direkt eine Lösung für a und b erhalten, das weiteren die Aussage, dass $\bar{\Psi}_2$ normiert ist, da $a^2 + b^2 = 1$ gilt.

4.2.5 Behandlung der Lagrange-Multiplikatoren

Zur Berechnung der Lagrange-Multiplikatoren wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei unterschiedliche Verfahren eingesetzt, die nach Isaac Newton und Joseph Raphson benannte Newton-Raphsonsche Methode und das auf Ryckaert et. al. [213] zurückgehende sogenannte SHAKE- Verfahren. Auf beide soll im Folgenden näher eingegangen werden. Für die Darstellung beginnen wir mit der aus Kapitel 4.2.2 bekannten Beziehung

$$|\Psi(+)\rangle = \underbrace{2|\Psi(0)\rangle - |\Psi(-)\rangle + \frac{\Delta^2}{m}\hat{H}|\Psi(0)\rangle}_{:=|\bar{\Psi}\rangle} - \frac{\Delta^2}{m(1+\tilde{\alpha})} \sum_k \lambda_k \hat{C}_k |\Psi(0)\rangle, \quad (4.77)$$

wobei der Term $-\frac{\Delta^2}{m(1+\tilde{\alpha})} \sum_k \lambda_k \hat{C}_k |\Psi(0)\rangle$ Zwangskräfte beschreibt und λ_k sowie die Operatoren \hat{C}_k durch die Darstellung in Anhang D.2 erklärt sind. Wir fordern, dass $|\Psi(+)\rangle$ gegeben durch Gleichung 4.77 die Zwangsbedingungen erfüllen soll, d. h. es muss

$$\langle \Psi(+) | \hat{C}_k | \Psi(+) \rangle = R_k \quad (4.78)$$

gelten. R_k ist hierbei durch D.9 gegeben. Wird der Ausdruck 4.77 in Gleichung 4.78 eingesetzt, dann erhält man eine Beziehung der Form

$$\begin{aligned} R_k = & \langle \bar{\Psi} | \hat{C}_k | \bar{\Psi} \rangle - \frac{\Delta^2}{m(1+\tilde{\alpha})} \sum_l \lambda_l (\langle \bar{\Psi} | \hat{C}_k \hat{C}_l | \Psi(0) \rangle + \langle \Psi(0) | \hat{C}_l \hat{C}_k | \bar{\Psi} \rangle) \\ & + \left(\frac{\Delta^2}{m(1+\tilde{\alpha})} \right)^2 \sum_{l,m} \lambda_l \lambda_m \langle \Psi(0) | \hat{C}_l \hat{C}_k \hat{C}_m | \Psi(0) \rangle. \end{aligned} \quad (4.79)$$

Hierbei haben wir ausgenutzt, dass die λ_k per Konstruktion reelle Zahlen sind und die Operatoren \hat{C}_k hermitesch. Wir haben einen Satz von gekoppelten quadratischen Gleichungen für λ_k erhalten, mit welchen wir die Lagrange-Multiplikatoren über D.6 berechnen können. Zur Lösung der gekoppelten quadratischen Gleichungen gibt es unterschiedliche numerische Verfahren, wobei wir die vorstellen, welche im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden.

Newton-Raphson Verfahren

Ein Standardverfahren zur Lösung von gekoppelten nichtlinearen Gleichungssystemen ist das Newton-Raphson Verfahren. Dieses Verfahren ist eine Möglichkeit, um die Gleichungen 4.79 zu lösen.

Sei allgemein $\vec{f}(\vec{x})$ eine differenzierbare Abbildung von $\mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$. Gesucht sei eine Lösung \vec{x}_0 der Gleichung $\vec{f}(\vec{x}) = \vec{0}$. Zunächst entwickeln wir f_i nach Taylor bis zur ersten Ordnung um einen Vektor \vec{x}_1 . \vec{x}_1 soll hierbei eine erste Näherung der Nullstelle sein. Wir erhalten

$$f_i(\vec{x}) = f_i(\vec{x}_1) + \sum_j \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \bigg|_{\vec{x}_1} (x_j - x_{j,1}) + \text{höhere Terme} \quad (4.80)$$

Unter Verwendung der Definition der Jakobi-Matrix \mathbf{J} , gegeben durch

$$J_{i,j} := \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \quad (4.81)$$

erhalten wir die zweite Näherung, welche wir mit \vec{x}_2 bezeichnen wollen:

$$\vec{f} \approx \vec{f}|_{\vec{x}_1} + \mathbf{J}(\vec{x}_2 - \vec{x}_1) = 0 \Rightarrow \vec{x}_2 = -\mathbf{J}^{-1}\vec{f}|_{\vec{x}_1} + \vec{x}_1. \quad (4.82)$$

Setzt man dieses Verfahren fort, dann kann eine allgemeine Beziehung für \vec{x}_{n+1} angegeben werden:

$$\vec{x}_{n+1} = \vec{x}_n - \underbrace{\mathbf{J}^{-1}\vec{f}|_{\vec{x}_n}}_{\vec{s}_n}. \quad (4.83)$$

Bei der numerischen Durchführung des Verfahrens sollte die aufwendige Berechnung der Inversen von \mathbf{J} vermieden werden. Wir stellen aus diesem Grunde den Korrekturterm \vec{s}_n durch das Gleichungssystem

$$\mathbf{J}|_{\vec{x}_n} \vec{s}_n = -\vec{f}|_{\vec{x}_n} \quad (4.84)$$

dar. Dieses Gleichungssystem kann dann mit einer LR- oder QR-Zerlegung gelöst und somit auf das Berechnen von \mathbf{J}^{-1} verzichtet werden.

Das Newton-Raphson Verfahren konvergiert allgemein nur lokal. Dies bedeutet anschaulich, dass ein geeigneter Startpunkt, also ein Punkt in der Nähe der Lösung, verwendet werden muss, damit das Verfahren konvergiert. Könnte ein beliebiger Startwert innerhalb des Definitionsbereiches von \vec{f} verwendet werden, dann würde man von globaler Konvergenz sprechen. Konvergiert das Verfahren, dann liegt quadratische Konvergenz vor. Man spricht allgemein von der Konvergenzordnung p , falls

$$|\vec{x}_{n+1} - \vec{x}_0| \leq c|\vec{x}_n - \vec{x}_0|^p \quad (4.85)$$

für alle $n \geq n_0$ gilt [214].

SHAKE-Verfahren

Ein anderer Ansatz zur Berechnung der Lagrange-Multiplikatoren λ_k ist das schon erwähnte SHAKE-Verfahren [213]. Es wurde ursprünglich entwickelt, um Abstände von Atomen konstant zu halten. Um die Idee des Verfahrens zu verstehen sei zunächst gesagt, dass man $|\bar{\Psi}\rangle$ als erste Approximation von $|\Psi(+)\rangle$ interpretieren kann, d. h. die Abweichung von $\langle\bar{\Psi}|\hat{C}_k|\bar{\Psi}\rangle - R_k$ im Vergleich zu $\langle\Psi(+)|\hat{C}_k|\Psi(+)\rangle - R_k$ ist nicht sehr groß, falls der Zeitschritt Δ klein gewählt wird. Betrachten wir die Gleichung 4.79, dann ergibt sich für die Differenz von $\langle\Psi(+)|\hat{C}_k|\Psi(+)\rangle - R_k$ und $\langle\bar{\Psi}|\hat{C}_k|\bar{\Psi}\rangle - R_k$

$$\begin{aligned} \langle\Psi(+)|\hat{C}_k|\Psi(+)\rangle - \langle\bar{\Psi}|\hat{C}_k|\bar{\Psi}\rangle &= -\frac{\Delta^2}{m(1+\tilde{\alpha})} \sum_l \lambda_l (\langle\bar{\Psi}|\hat{C}_k\hat{C}_l|\Psi(0)\rangle + \langle\Psi(0)|\hat{C}_l\hat{C}_k|\bar{\Psi}\rangle) \\ &\quad + \left(\frac{\Delta^2}{m(1+\tilde{\alpha})}\right)^2 \sum_{l,m} \lambda_l \lambda_m \langle\Psi(0)|\hat{C}_l\hat{C}_k\hat{C}_m|\Psi(0)\rangle. \end{aligned} \quad (4.86)$$

Wir erkennen, dass entsprechende Korrekturterme in den Ordnungen Δ^2 bzw. Δ^4 auftreten. Vernachlässigen wir die Terme der 4. Ordnung, dann liegt eine lineare Gleichung in λ_k vor, d. h. wir können eine Näherung der korrekten Lagrange-Multiplikatoren bestimmen und damit eine verbesserte Approximation für $|\Psi(+)\rangle$. Das Verfahren kann iterativ fortgesetzt werden und konvergiert zu einem Fixpunkt [40, 42, 215].

4.3 Testrechnungen und numerische Probleme

Im Folgenden diskutieren wir einige Testrechnungen, welche mit dem CI-Code durchgeführt wurden. Wir gehen des Weiteren auf dessen Numerik genauer ein.

4.3.1 Funktionalität: Energieerhaltung und Minimierungsprozess

Um die Funktionsweise des CI-Programmes zu testen, wurde zunächst überprüft, ob die Gesamtenergie eine Erhaltungsgröße ist. Für den Test wurde die Reibung auf Null gesetzt und dann sowohl Gesamtenergie, potentielle Energie sowie fiktive kinetische Energie in Abhängigkeit der RDMFT-Zeit aufgetragen. Das Ergebnis dieses Tests ist in Abbildung 4.4 zu sehen. Es wird deutlich, dass die Gesamtenergie näherungsweise eine Konstante ist. Allerdings treten kleine Fluktuationen auf, welche über die Größe des Zeitschrittes Δ kontrolliert werden können.

Nun überprüfen wir den Minimierungsprozess. Für diesen Test berechnen wir den Grundzustand und die Grundzustandsenergie einer Hubbard Kette mit 4 Plätzen zunächst mittels exakter Diagonalisierung und berechnen dann die Dichtematrix des Grundzustandes. Diese übergeben wir an das CI-Programm und überprüfen die Gesamtenergie. Die Parameter des Hamilton-Operators wurden hierbei mit $t = -2$ und $U = 2$ gewählt. Es wurden nun mehrere CI-Rechnungen durchgeführt, wobei der Startzustand, der Zeitschritt Δ und auch die konstant gewählte Reibung α variiert wurde. Für Δ wurden die Werte $\Delta = 0.01, 0.05$ und 0.1 untersucht, für α $0.1, 0.05$ und 0.01 .

In Abbildung 4.5 findet man das Ergebnis dieser Rechnungen. Generell sehen wir für jede der vorgestellten Rechnungen, dass wir die mittels exakter Diagonalisierung errechnete Grundzustandsenergie finden, unabhängig von dem vorgegebenen Startzustand bzw. den zuvor angegebenen Parametern Δ oder α . Die kleinen numerischen Abweichungen von dem exakten Resultat treten erst in der 7. Nachkommastelle auf.

4.4 Unstetigkeiten

Unstetigkeitsstellen des Potentials werden sowohl in der Dichtefunktionaltheorie [58] als auch in der Dichtematrixfunktionaltheorie [80] diskutiert. Hierbei werden nichtganzzahlige Systeme mit der Teilchenzahl M als ein statistisches Gemisch aus einem N - bzw. einem $N+1$ Teilchensystem beschrieben. Betrachtet man nun die Grundzustandsenergie als eine Funktion der Teilchenzahl M , d. h. $E_0(M)$, dann tritt bei der Ableitung von E_0 nach der Teilchenzahl bei ganzzahliger Teilchenzahl N eine Unstetigkeitsstelle auf, deren

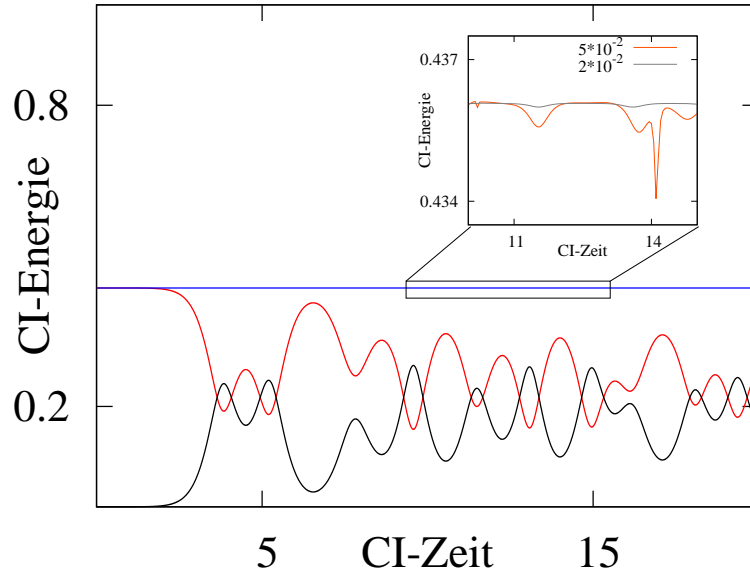


Abbildung 4.4: CI-Testrechnung: Es wird gezeigt, dass die Gesamtenergie eine Erhaltungsgröße ist. Hierbei wird die Gesamtenergie in Abhängigkeit von der CI-Zeit aufgetragen. Die CI-Zeit ist hierbei durch das Produkt aus dem Zeitschritt Δ und der Anzahl der CI-Simulationsschritte erklärt. Großes Bild: Gesamtenergie (blau), potentielle Energie (rot) und fiktive kinetische Energie (schwarz) der Wellenfunktion in Abhängigkeit der CI-Zeit bei $\Delta = 5 \cdot 10^{-2}$. Kleines Bild: Fluktuationen der Gesamtenergie bei $\Delta = 5 \cdot 10^{-2}$ und $\Delta = 2 \cdot 10^{-2}$.

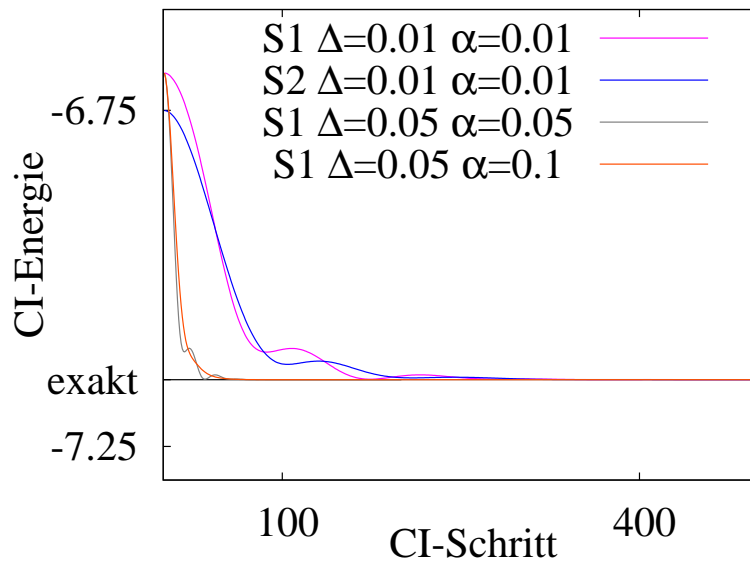


Abbildung 4.5: CI-Testrechnung: Der Minimierungsprozess bei unterschiedlichen Zeitschritten Δ und Reibungen α bei vorliegender Grundzustandsdichtematrix einer Hubbard-Kette mit 4 Plätzen mit $t = -2$ und $U = 2$. Der CI-Code findet die exakte Grundzustandsenergie, unabhängig vom vorgegebenen Startzustand (S1 kennzeichnet die Standardkonstruktion des Startzustandes, S2 eine kleine Variation von diesem) und der hier verwendeten Parameter Δ bzw. α .

Betrag mit dem der Bandlücke Δ äquivalent ist, d. h. es gilt

$$\Delta = \lim_{a \rightarrow 0} \left(\frac{\partial E_0(M)}{\partial M} \Big|_{N+a} - \frac{\partial E_0(M)}{\partial M} \Big|_{N-a} \right). \quad (4.87)$$

In unseren Rechnungen treten ebenfalls Unstetigkeitsstellen auf, deren Ursprung wir im Folgenden genauer diskutieren.

4.4.1 Unstetigkeitsstellen am Beispiel mit zwei Orbitalen

Wir diskutieren einen einfachen Spezialfall mit zwei Orbitalen d. h. $N_\chi = 2$. Für diesen weisen wir Unstetigkeitsstellen des Potentials explizit durch Nachrechnen nach. Die Vielteilchenwellenfunktion Ψ kann dabei ganz allgemein in der Form

$$|\Psi\rangle = c_{0,0}|00\rangle + c_{1,0}|10\rangle + c_{0,1}|01\rangle + c_{1,1}|11\rangle \quad (4.88)$$

geschrieben werden. Wir suchen zunächst eine allgemeine Lösung für unsere Zwangsbedingungen, wobei wir für die Normierungsbedingung die Gleichung

$$1 = |c_{0,0}|^2 + |c_{1,0}|^2 + |c_{0,1}|^2 + |c_{1,1}|^2 \quad (4.89)$$

erhalten und für die Beiträge der Dichtematrix $\rho_{\alpha,\beta}$

$$\rho_{1,1} = |c_{1,0}|^2 + |c_{1,1}|^2 \quad (4.90)$$

$$\rho_{2,2} = |c_{0,1}|^2 + |c_{1,1}|^2 \quad (4.91)$$

$$\rho_{1,2} = c_{1,0}^* c_{0,1} \quad (4.92)$$

$$\rho_{2,1} = c_{0,1}^* c_{1,0}. \quad (4.93)$$

Daraus lassen sich direkt folgende Beziehungen ableiten

$$c_{1,0} \stackrel{4.90}{=} \sqrt{\rho_{1,1} - |c_{1,1}|^2} e^{i\phi_{1,0}} \quad (4.94)$$

$$c_{0,1} \stackrel{4.91}{=} \sqrt{\rho_{2,2} - |c_{1,1}|^2} e^{i\phi_{0,1}} \quad (4.95)$$

$$\begin{aligned} c_{0,0} &\stackrel{4.89}{=} \sqrt{1 - (|c_{1,0}|^2 + |c_{0,1}|^2 + |c_{1,1}|^2)} e^{i\phi_{0,0}} \\ &= \sqrt{1 - (\rho_{1,1} - |c_{1,1}|^2 + \rho_{2,2} - |c_{1,1}|^2 + |c_{1,1}|^2)} e^{i\phi_{0,0}} \\ &= \sqrt{1 - (\rho_{1,1} + \rho_{2,2} - |c_{1,1}|^2)} e^{i\phi_{0,0}}. \end{aligned} \quad (4.96)$$

Nun betrachten wir das Produkt aus $\rho_{1,2}$ und $\rho_{2,1}$

$$\begin{aligned}
\rho_{1,2}\rho_{2,1} &= c_{1,0}^* c_{0,1} c_{0,1}^* c_{1,0} \\
&= |c_{1,0}|^2 |c_{0,1}|^2 \\
&= (\rho_{1,1} - |c_{1,1}|^2)(\rho_{2,2} - |c_{1,1}|^2) \\
&= \rho_{1,1}\rho_{2,2} - \rho_{1,1}|c_{1,1}|^2 - \rho_{2,2}|c_{1,1}|^2 + |c_{1,1}|^4 \\
&= \rho_{1,1}\rho_{2,2} - (\rho_{1,1} + \rho_{2,2})|c_{1,1}|^2 + |c_{1,1}|^4 \\
&= \rho_{1,1}\rho_{2,2} - 2\frac{\rho_{1,1} + \rho_{2,2}}{2}|c_{1,1}|^2 + |c_{1,1}|^4 \\
&= \rho_{1,1}\rho_{2,2} - \left(\frac{\rho_{1,1} + \rho_{2,2}}{2}\right)^2 + \left(\frac{\rho_{1,1} + \rho_{2,2}}{2}\right)^2 - 2\frac{\rho_{1,1} + \rho_{2,2}}{2}|c_{1,1}|^2 + |c_{1,1}|^4 \\
&= \rho_{1,1}\rho_{2,2} - \left(\frac{\rho_{1,1} + \rho_{2,2}}{2}\right)^2 + \left(|c_{1,1}|^2 - \frac{\rho_{1,1} + \rho_{2,2}}{2}\right)^2
\end{aligned}$$

Daraus ergibt sich direkt eine Beziehung für $|c_{1,1}|^2$ der Form

$$\begin{aligned}
|c_{1,1}|^2 &= \frac{\rho_{1,1} + \rho_{2,2}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\rho_{1,1} + \rho_{2,2}}{2}\right)^2 - (\rho_{1,1}\rho_{2,2} - \rho_{1,2}\rho_{2,1})} \\
&= \frac{\rho_{1,1} + \rho_{2,2}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\rho_{2,2} - \rho_{1,1}}{2}\right)^2 + \rho_{1,2}\rho_{2,1}}
\end{aligned}$$

Da die Wechselwirkungsenergie nur von $c_{1,1}$ abhängig ist, lässt sie sich sofort für eine beliebige 2×2 Dichtematrix angeben:

$$E = U|c_{1,1}|^2 = U\frac{\rho_{1,1} + \rho_{2,2}}{2} \pm U\sqrt{\left(\frac{\rho_{2,2} - \rho_{1,1}}{2}\right)^2 + \rho_{1,2}\rho_{2,1}}.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung können wir nun die Lagrange-Multiplikatoren berechnen, welche sich über die Ableitung der Energie nach der Dichtematrix ergeben. Wir erhalten

$$\begin{aligned}
V_{1,1} &= -\frac{\partial E}{\partial \rho_{1,1}} \\
&= -\frac{U}{2} \mp \frac{U}{2} \frac{\frac{-\rho_{2,2} + \rho_{1,1}}{2}}{\sqrt{\left(\frac{\rho_{2,2} - \rho_{1,1}}{2}\right)^2 + \rho_{1,2}\rho_{2,1}}}
\end{aligned} \tag{4.97}$$

$$\begin{aligned}
V_{2,2} &= -\frac{\partial E}{\partial \rho_{2,2}} \\
&= -\frac{U}{2} \pm \frac{U}{2} \frac{\frac{-\rho_{2,2} + \rho_{1,1}}{2}}{\sqrt{\left(\frac{-\rho_{2,2} + \rho_{1,1}}{2}\right)^2 + \rho_{1,2}\rho_{2,1}}}
\end{aligned} \tag{4.98}$$

für die Hauptdiagonalelemente von \mathbf{V} und

$$\begin{aligned} V_{1,2} &= -\frac{\partial E}{\partial \rho_{1,2}} \\ &= \mp \frac{U}{2} \frac{\rho_{2,1}}{\sqrt{\left(\frac{\rho_{2,2}-\rho_{1,1}}{2}\right)^2 + \rho_{1,2}\rho_{2,1}}} \end{aligned} \quad (4.99)$$

$$\begin{aligned} V_{2,1} &= -\frac{\partial E}{\partial \rho_{2,1}} \\ &= \mp \frac{U}{2} \frac{\rho_{1,2}}{\sqrt{\left(\frac{\rho_{2,2}-\rho_{1,1}}{2}\right)^2 + \rho_{1,2}\rho_{2,1}}}. \end{aligned} \quad (4.100)$$

für die Elemente der Nebendiagonale. Für den Spezialfall diagonalen Dichtematrizen finden wir

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} -\frac{U}{2} \mp \frac{U}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{U}{2} \pm \frac{U}{2} \end{pmatrix}. \quad (4.101)$$

Das Vorzeichen \pm erhält man ursprünglich aus der Gleichung für $c_{1,1}$, gegeben durch

$$|c_{1,1}|^2 = \frac{\rho_{1,1} + \rho_{2,2}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\rho_{2,2} - \rho_{1,1}}{2}\right)^2 + \rho_{1,2}\rho_{2,1}}. \quad (4.102)$$

Im Falle einer diagonalen Dichtematrix mit $\rho_{1,1} > \rho_{2,2}$ bzw. $\rho_{1,1} = \rho_{2,2} + \Delta$ und $\Delta > 0$ vereinfacht sich diese Beziehung zu

$$|c_{1,1}|^2 = \rho_{2,2} + \frac{\Delta}{2} \pm \frac{\Delta}{2}.$$

Wir zeigen nun durch Widerspruch, dass für diesen Fall ($\rho_{1,1} > \rho_{2,2}$) die Lösung mit dem positiven Vorzeichen nicht existiert. Dazu setzen wir $|c_{1,1}|^2 = \rho_{2,2} + \Delta$ in 4.91 ein. Wir finden einen Widerspruch, da der Betrag einer Zahl reell und größer gleich Null ist:

$$|c_{0,1}|^2 = -\Delta \quad \Delta > 0 \Rightarrow \text{Widerspruch.}$$

Ähnlich leicht kann man überprüfen, dass die Lösung mit dem negativen Vorzeichen für $\rho_{1,1} < \rho_{2,2}$ nicht existiert.

Dementsprechend nimmt das Potential für den Fall diagonalen Dichtematrizen mit $\rho_{1,1} > \rho_{2,2}$ die Gestalt

$$\mathbf{V}^{\rho_{1,1} > \rho_{2,2}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -U \end{pmatrix} \quad (4.103)$$

an. Dies macht Sinn, da beispielsweise ein größeres $\rho_{1,1}$ bei sonst fester Dichtematrix durch eine zusätzliche Beimischung des Einteilchenzustandes $|10\rangle$ realisiert wird und ein

Einteilchenzustand die Wechselwirkungsenergie nicht erhöht.
Im Falle $\rho_{1,1} < \rho_{2,2}$ finden wir für \mathbf{V}

$$\mathbf{V}^{\rho_{1,1} < \rho_{2,2}} = \begin{pmatrix} -U & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.104)$$

Durch Vergleich mit $\mathbf{V}^{\rho_{1,1} > \rho_{2,2}}$ erkennt man, dass eine Unstetigkeitsstelle des Potentials bei $\rho_{1,1} = \rho_{2,2}$ vorliegen muss. Dies ist in Abbildung 4.6 illustriert.

Obwohl es sich bei dem hier vorgestellten Beispiel um einen sehr einfachen Spezialfall handelt, ist dieser sehr nützlich. Neben dem Beweis der Unstetigkeitsstellen erhält man außerdem noch ein Gegenbeispiel für die Vermutung, dass am Ende einer CI-Rechnung generell nur zwei Teilchenzahlkanäle beitragen. Hier finden wir für fast jede vorliegende Dichtematrix drei Teilchenzahlkanäle.

4.4.2 Unstetigkeitsstellen des Potentials am Beispiel diagonalen Dichtematrizen

Auf auftretenden Unstetigkeitsstellen des Potentials wurde bereits in Abschnitt 4.4.1 verwiesen. Im Folgenden werden nun Rechnungen mit dem CI-Code durchgeführt, um diese Diskontinuitäten mit dem CI-Code zu untersuchen. Wir beschränken uns bei dieser Studie auf ein System mit $N_\chi = 4$. Des Weiteren betrachten wir der Einfachheit halber nur diagonale Dichtematrizen. Die Matrixelemente $\rho_{2,2}$, $\rho_{3,3}$ und $\rho_{4,4}$ halten wir mit $\rho_{2,2} = 0.1$, $\rho_{3,3} = 0.7$ und $\rho_{4,4} = 0$ fest, $\rho_{1,1}$ wird hingegen als Parameter behandelt. Angemerkt sei, dass $\rho_{4,4}$ aus Gründen der Übersichtlichkeit Null gesetzt wurde. So kann man sich für die Diskussion auf die Determinanten beschränken, bei welchen das vierte Orbital nicht besetzt ist.

Der Hamilton-Operator ist für diesen Test der Operator der Wechselwirkung des Hubbard-Dimers mit $U=2$. Der Parameter $\rho_{1,1}$ wird von 0 bis 1 verändert. Die gefundene Wechselwirkungsenergie, die Ableitung der Wechselwirkungsenergie nach der Dichtematrix (entspricht $-V_{1,1}$) und die jeweiligen Koeffizienten für Ψ_0 tragen wir in Abhängigkeit von $\rho_{1,1}$ auf. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.7 zu sehen. Wir versuchen im Folgenden dieses Ergebnis zu verstehen. Wir starten mit der Dichtematrix mit $\rho_{1,1} = 0$:

$$\rho = \begin{pmatrix} 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.1 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.7 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 \end{pmatrix}. \quad (4.105)$$

Zunächst sei bemerkt, dass man eine solche Dichtematrix niemals nur mit dem Null- und den Einteilchenzuständen realisieren kann (Beschränkung auf eine Vielteilchenwellenfunktion des Ensembles vorausgesetzt), obwohl die Anzahl der Elektronen kleiner als eins ist. Ein einzelner Einteilchenzustand genügt offensichtlich für die Darstellung der Dichtematrix nicht und jeder zusätzliche andere Einteilchenzustand führt zu Beiträgen der Dichtematrix in den Nichtdiagonalelementen. Eine Realisierung mit einem Dreiteilchenzustand ist auch nicht möglich, da ein solcher auch zu einem nichtverschwindenden Beitrag in $\rho_{1,1}$ oder $\rho_{4,4}$ führen würde. Dementsprechend besteht die Lösung aus

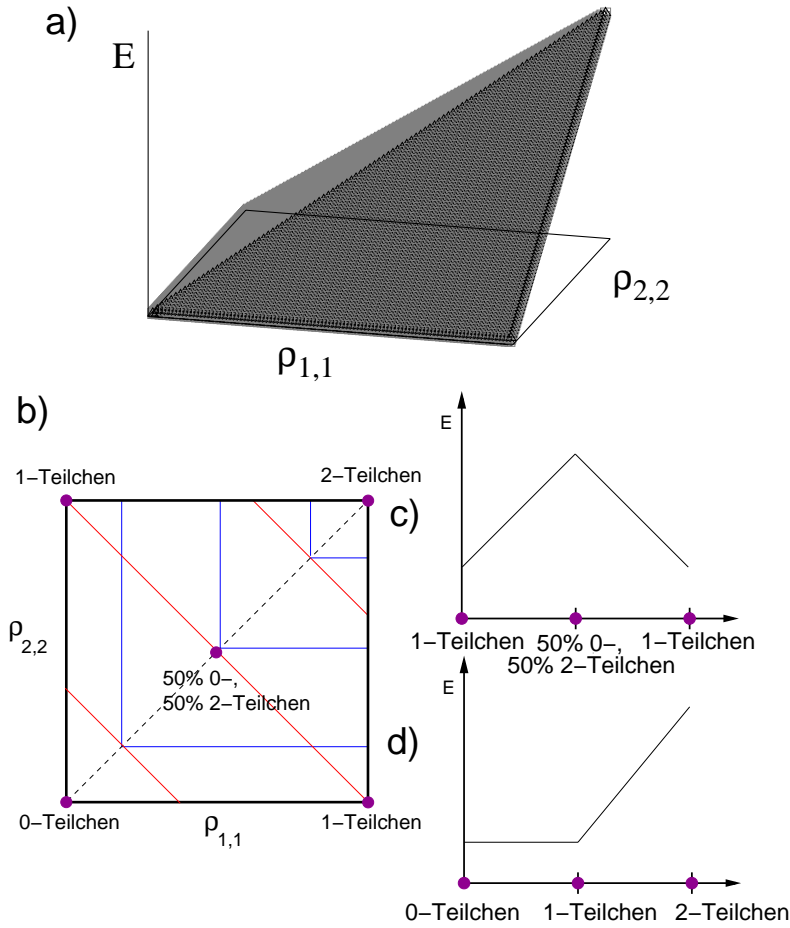


Abbildung 4.6: Bild a) Gesamtenergie von $\hat{H} = \hat{n}_{1\uparrow}\hat{n}_{1\downarrow}$ in Abhängigkeit von $\rho_{1,1}$ bzw. $\rho_{2,2}$ bei festem $\rho_{1,2} = 0$. Bei $\rho_{1,1} = \rho_{2,2}$ ist die Funktion nicht differenzierbar. Bild b) Die x - y Ebene von Bild a). Auf den roten Linien ist die Gesamtzahl der Elektronen identisch, auf den blauen Linien liegt gleiche Wechselwirkungsenergie vor. Bild c) Wechselwirkungsenergie bei fixer Elektronenzahl $N=1$. Die Wechselwirkungsenergie verschwindet an den Punkten $\rho_{1,1} = 1$ und $\rho_{2,2} = 0$ bzw. $\rho_{1,1} = 0$ und $\rho_{2,2} = 1$. An den anderen Punkten liegt eine Beimischung des 2-Teilchenzustandes vor. Die Wechselwirkungsenergie verschwindet nicht. Bild d) Grundzustandsenergie in Abhängigkeit von der Teilchenzahl.

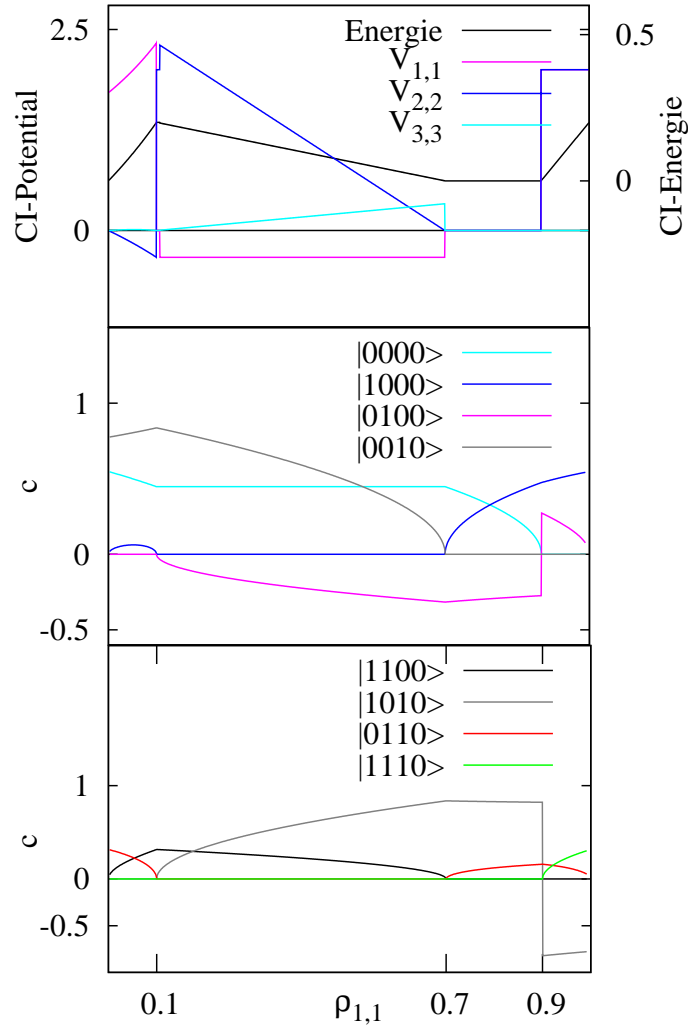


Abbildung 4.7: Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergie, des Potentials und des Grundzustandes $|\Psi_0\rangle$ von $\rho_{1,1}$. Oberes Bild: Wechselwirkungsenergie (rechte y-Achse) und die Potentiale (linke y-Achse) $-V_{1,1}$, $-V_{2,2}$ und $-V_{3,3}$. Im Bereich von $0.0 < \rho_{1,1} < 0.1$ ist das Potential $-V_{3,3}$ (türkise Linie) nicht Null sondern steigt auf einen Maximalwert von ca. 0.012 bei $\rho_{1,1} \approx 0.05$ an bevor es wieder auf Null abfällt. Die Werte für $-V_{1,1}$ und $-V_{2,2}$ sind im Bereich von $0.7 < \rho_{1,1} < 1$ identisch. Die entsprechenden Kurven liegen also exakt übereinander. Mittleres Bild: Beiträge des Nullteilchenzustandes und der Einteilchenzustände zum Grundzustand. Unteres Bild: Zweiteilchenzustände und Dreiteilchenzustand. Es wird deutlich, dass an den Unstetigkeitsstellen der Beitrag von mindestens einem Zustand verschwindet, während mindestens ein anderer Zustand relevant wird.

einer Superposition von Slaterdeterminanten mit null, einem und zwei Teilchen (siehe auch Abbildung 4.7). Der Überlapp zwischen $\rho_{2,2}$ und $\rho_{3,3}$ von 0.1 lässt sich mit Hilfe des Zustandes $\sqrt{0.1}|0110\rangle$ realisieren und den zusätzlichen Beitrag in $\rho_{3,3}$ erhält man mit $\sqrt{0.6}|0010\rangle$. Für die Normierung des Zustandes ist noch eine Beimischung von $\sqrt{1 - (0.1 + 0.6)}|0000\rangle$ notwendig.

Nun betrachten wir die Situation an der ersten Unstetigkeitsstelle, welche genau dann beobachtet wird, wenn $\rho_{1,1}$ und $\rho_{2,2}$ äquivalent sind bzw. wenn zwei Eigenwerte miteinander übereinstimmen. Für diesen Fall liegt die Dichtematrix

$$\rho = \begin{pmatrix} 0.1 & 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.1 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.7 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 \end{pmatrix} \quad (4.106)$$

vor. Der von CI gefundene Grundzustand besteht erneut aus einem Null-, einem Ein- und einem Zweiteilchenzustand, d. h. es wurde kein neuer Teilchenzahlkanal beigemischt. Es ergibt sich

$$|\Psi_0\rangle = \sqrt{1 - (0.1 + 0.7)}|0000\rangle + \sqrt{0.7}|0010\rangle + \sqrt{0.1}|1100\rangle. \quad (4.107)$$

Die zweite Unstetigkeitsstelle finden wir wieder an der Stelle, wo zwei Eigenwerte gleich sind, nämlich bei $\rho_{1,1} = \rho_{3,3}$. Für die vorliegende Dichtematrix finden wir einen Vielteilchenzustand, welcher nur die Determinanten $|1010\rangle$, $|0100\rangle$ und den Vakuumzustand enthält, d. h.

$$|\Psi_0\rangle = \sqrt{1 - (0.1 + 0.7)}|0000\rangle + \sqrt{0.1}|0100\rangle + \sqrt{0.7}|1010\rangle. \quad (4.108)$$

Dieser Zustand enthält an keinem der beiden Gitterplätze eine Doppelbesetzung, d. h. die Wechselwirkungsenergie verschwindet, wie wir in Abbildung 4.7 auch erkennen können. Die dritte Unstetigkeitsstelle des Potentials finden wir bei $\rho_{1,1} = 0.9$. Hier liegt nicht die Situation vor, dass Eigenwerte miteinander vertauschen. Wir sehen anhand der Abbildung 4.7, dass für $\rho_{1,1} = 0.9 - \Delta$ (Δ klein und $\Delta > 0$) der Vakuumzustand beigemischt ist, dessen Beitrag für $\rho_{1,1} = 0.9$ verschwindet. Für $\rho_{1,1} = 0.9 + \Delta$ finden wir hingegen erstmals einen Dreiteilchenzustand im Grundzustand, was diese Unstetigkeitsstelle des Potentials erklärt.

Die Unstetigkeitsstellen bei $\rho_{1,1} = \rho_{2,2}$ bzw. $\rho_{1,1} = \rho_{3,3}$ können nicht durch die Beimischung eines anderen Teilchenzahlkanals erklärt werden, weil immer der Null-, Ein- und Zweiteilchenkanal vorliegt. Wir sehen aber beispielsweise (Abbildung 4.7), dass der Grundzustand für $\rho_{1,1} = 0.1 - \Delta$, bezeichnet mit $\Psi^<$, bestimmte Slaterdeterminanten enthält, welche in dem Grundzustand für $\rho_{1,1} = 0.1 + \Delta$ (von nun an mit $\Psi^>$ bezeichnet) nicht enthalten sind. Z. B. enthält $\Psi^<$ die Determinante $|1000\rangle$, $\Psi^>$ hingegen nicht. Wir können also Unstetigkeitsstellen erwarten, wenn der Grundzustand eine, bzw. mehrere neue Slaterdeterminanten enthält. Wichtig ist weiterhin, dass man mit dem Zustand $\Psi^<$ auf die Determinanten von $\Psi^>$ schließen kann, wenn wir das erste und zweite Bit jeder Slaterdeterminante des Vielteilchenzustandes $\Psi^<$ miteinander vertauschen. Bei

$\rho_{1,1} = \rho_{3,3}$ finden wir eine entsprechende Situation bei Vertauschung der Bits eins und drei.

Die Teilchenzahl ist für $\rho_{1,1} = 0$ bis $\rho_{1,1} = 0.2$ kleiner als eins, für $\rho_{1,1} = 0.2$ bis $\rho_{1,1} = 1$ zwischen eins und zwei. Obwohl die Teilchenzahl für $0 < \rho_{1,1} < 0.2$ kleiner als eins ist, ist mindestens ein Zweiteilchenzustand im Grundzustand enthalten. Der Grund dafür ist, dass wir uns auf nur eine Vielteilchenwellenfunktion im Ensemble beschränkt haben und es somit mathematisch keine Möglichkeit gibt, auf diesen zu verzichten. Würden wir ein Ensemble aus vier Vielteilchenwellenfunktionen verwenden, dann könnten wir mit dem Ensemble

$$\begin{aligned} |\Psi_1\rangle &= |1000\rangle & P_1 &= \rho_{1,1} \\ |\Psi_2\rangle &= |0100\rangle & P_2 &= 0.1 \\ |\Psi_3\rangle &= |0010\rangle & P_3 &= 0.7 \\ |\Psi_4\rangle &= |0000\rangle & P_4 &= 1 - (\rho_{1,1} + 0.1 + 0.7) \end{aligned} \tag{4.109}$$

für $0 < \rho_{1,1} < 0.2$ immer eine Lösung erhalten, bei welcher die Wechselwirkung Null würde. Daraus folgert eine konstante Ableitung für $0 < \rho_{1,1} < 0.2$ und die Erkenntnis, dass die bei uns vorliegende Unstetigkeitsstelle bei $\rho_{1,1} = 0.1$ dann nicht mehr auftreten würde. Diese Tatsache begründet die Vermutung, dass viele Unstetigkeitsstellen, welche im Rahmen dieser Theorie beobachtet werden, nur aus der Beschränkung auf eine Wellenfunktion des Ensembles resultieren.

Abschließend diskutieren wir die Wechselwirkungsenergie (Abbildung 4.7, obere Figur, graue Linie). Die Kurve besteht für $0.1 < \rho_{1,1} < 0.7$, $0.7 < \rho_{1,1} < 0.9$ und $0.9 < \rho_{1,1} < 1$ aus linearen Segmenten, wobei jeweils unterschiedliche Steigungen vorliegen. Für $0.0 < \rho_{1,1} < 0.1$ ist die Kurve hingegen nichtlinear. Wir gehen zunächst auf diese linearen Segmente etwas ausführlicher ein. Ist beispielsweise $0.9 < \rho_{1,1} < 1$, dann ist $|1110\rangle$ die einzige im jeweiligen Grundzustand enthaltene Slaterdeterminante, welche zur Wechselwirkungsenergie beitragen kann (vergleiche Abbildung 4.7 mittlere und untere Figur bei $0.9 < \rho_{1,1} < 1$). Klar ist, dass der Vakuumzustand und die Einteilchenzustände nicht beitragen können. Die für $0.9 < \rho_{1,1} < 1$ noch im Grundzustand enthaltenen Determinanten $|1010\rangle$ und $|0110\rangle$ ebenfalls nicht, da keine Doppelbesetzung vorliegt. Quadriert man den Beitrag von $|1110\rangle$, dann sieht man eine für $0.9 < \rho_{1,1} < 1$ linear steigende Kurve, was bedeutet, dass auch die Wechselwirkungsenergie linear steigen muss, was ja auch beobachtet wird. Wir merken an, dass wir in Abbildung 4.6 ebenfalls lineares Verhalten erkennen. Die Frage ist nun, ob dieses lineare Verhalten für das eingeschränkte exakte Dichtematrixfunktional $F_{1WF}^{\hat{W}}$ (vergleiche Gleichung 4.20) typisch ist oder nicht. Darauf konnte im Rahmen dieser Arbeit noch keine endgültige Antwort gegeben werden.

4.4.3 Unstetigkeiten des Potentials: Ensemble

In 4.4.2 haben wir Beispiele für Unstetigkeitsstellen bei einer Vielteilchenwellenfunktion diskutiert. Hierbei wurde ein System mit variabler Teilchenzahl behandelt. Nun führen wir eine ähnliche Studie durch, wobei wir uns auf ein System beschränken, indem sich die Teilchenzahl nicht verändert. Hierbei wird mit einem Ensemble aus drei Vielteilchenwellenfunktionen gearbeitet werden, welche jeweils reine N-Teilchenwellenfunktionen sind.

Ziel dieser Untersuchung ist die Beantwortung der Frage, ob man auch im Falle eines Ensembles aus Vielteilchenfunktionen Unstetigkeitsstellen des Potentials zu erwarten hat oder nicht. Hierzu ist anzumerken, dass auf jeden Fall ein Teil der Unstetigkeitsstellen bei einer Ensemblebetrachtung verschwindet, da alle Unstetigkeiten entfallen, welche durch die Beimischung von Slaterdeterminanten anderer Teilchenzahlkanäle entstehen. Als Testsystem wählen wir dazu den Hubbard-Dimer bei halber Füllung mit den Parametern $U=16$ und $t=-2$. Als Startzustand wird das in Kapitel 4.2.4 diskutierte Ensemble benutzt, wo ein Ensemble aus drei Vielteilchenwellenfunktionen bestehend aus reinen Zweiteilchenwellenfunktionen konstruiert wurde. Andere Teilchenzahlkanäle können so für diese Betrachtung immer komplett eliminiert werden. Die Dichtematrizen haben dabei die Form

$$\rho = \begin{pmatrix} x & 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.9 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 1-x & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.1 \end{pmatrix}. \quad (4.110)$$

Hierbei müssen zwei Elemente auf der Hauptdiagonalen geändert werden, da sich sonst die Teilchenzahl verändern würde. In Abbildung 4.8 findet sich das Ergebnis der Testrechnung. Wir erkennen, dass die Wechselwirkungsenergie (CI-Energie) linear mit x skaliert. Die Gestalt der Wellenfunktionen für $0 \leq x \leq 0.1$ und von $0.1 \leq x \leq 0.4$ verändert sich nicht, sondern nur deren Wahrscheinlichkeiten P_i (siehe aufgelistete Wellenfunktionen unten). Die Steigung $\frac{\partial E}{\partial x}$ ergibt sich durch

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial x} &= \frac{\partial E}{\partial \rho_{1,1}} \frac{\partial \rho_{1,1}}{\partial x} + \frac{\partial E}{\partial \rho_{3,3}} \frac{\partial \rho_{3,3}}{\partial x} \\ &= -V_{1,1} + V_{3,3}. \end{aligned}$$

Für den Fall $0 \leq x < 0.1$ ist $V_{1,1} = 8, V_{3,3} = -8$, die Steigung also -16 , für den Fall $0.1 < x \leq 0.4$ liegt $V_{1,1} = -8$ und $V_{3,3} = 8$ vor, die Steigung ist demnach $+16$. Die errechneten Vielteilchenwellenfunktionen für bestimmte x -Werte mit den entsprechenden Wahrscheinlichkeiten lauten

- $x=0$

$$\begin{aligned} |\Psi_1\rangle &= |0110\rangle & P_1 &= 0.9 \\ |\Psi_2\rangle &= |0011\rangle & P_2 &= 0.1 \\ |\Psi_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|1010\rangle + |0101\rangle) & P_3 &= 0.0 \end{aligned}$$

- $x=0.1$

$$\begin{aligned} |\Psi_1\rangle &= |0110\rangle & P_1 &= 0.8 \\ |\Psi_2\rangle &= |0011\rangle & P_2 &= 0.0 \\ |\Psi_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|1010\rangle + |0101\rangle) & P_3 &= 0.2 \end{aligned}$$

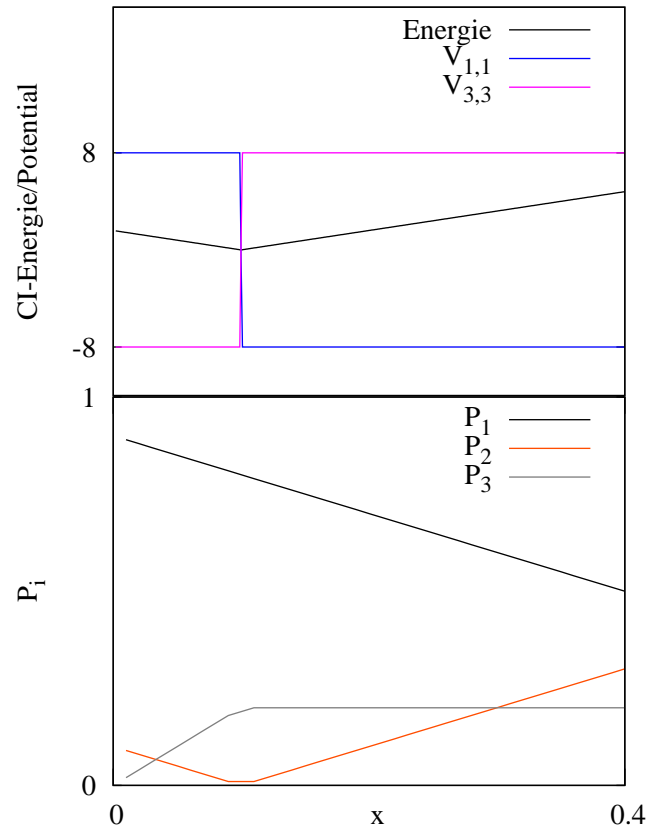


Abbildung 4.8: Oberes Bild: CI-Energie und Potential in Abhängigkeit des Parameters x (siehe 4.110). Die CI-Energie ändert sich linear. Bei $x=0.1$ tritt eine Unstetigkeitsstelle des Potentials auf. Unteres Bild: Die Wahrscheinlichkeiten P_i in Abhängigkeit von x .

- $x=0.2$

$$\begin{aligned}
|\Psi_1\rangle &= |0110\rangle & P_1 &= 0.7 \\
|\Psi_2\rangle &= |1100\rangle & P_2 &= 0.1 \\
|\Psi_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|1010\rangle + |0101\rangle) & P_3 &= 0.2.
\end{aligned}$$

Wir haben also den expliziten Nachweis der Existenz von Unstetigkeitsstellen bei einem Ensemble aus Vielteilchenwellenfunktionen geführt.

4.5 RDMFT+CI

In den vorherigen Abschnitten haben wir den CI-Code ausführlich diskutiert. Nun diskutieren wir die Grundlagen, wie wir eine Kombination aus einem RDMFT-Code und dem CI-Code realisieren können. Hierzu wurde ein auf der CP-Methode basierendes Programm entworfen, um die vorgeschlagene Methode an kleinen Modellsystemen studieren zu können. Es werden des Weiteren Näherungen des exakten Dichtematrixfunktionals untersucht und auftretende numerische Probleme analysiert.

Die Dichtematrix wird mit Hilfe eines Satzes zueinander orthogonaler Einteilchenwellenfunktionen $|\varphi_i\rangle$ mit den Besetzungszahlen f_i optimiert. Für die Darstellung der Dichtematrix wählen wir einen weiteren Satz orthogonaler Wellenfunktionen $|\chi_\alpha\rangle$, welcher im Gegensatz zu dem Satz $|\varphi_i\rangle$ fixiert ist, sich also während der Rechnung nicht verändert. Dies sind die erzeugenden Funktionen der in CI verwendeten Slaterdeterminanten. Über die bereits aus Kapitel 3.2 bekannte Gleichung

$$\rho_{\alpha,\beta} = \sum_i \langle \chi_\alpha | \varphi_i \rangle f_i \langle \varphi_i | \chi_\beta \rangle \quad (4.111)$$

lässt sich dann die Dichtematrix berechnen. Die Definition der Besetzungszahlen f_i wird in der Form

$$f_i := \frac{1}{2}(1 - \cos(x_i)) \quad (4.112)$$

gewählt, wodurch die Zwangsbedingungen $0 \leq f_i \leq 1$ automatisch erfüllt werden können. Für die Berechnung der Bewegungsgleichungen stellen wir nun die Lagrangefunktion \mathcal{L} auf. \mathcal{L} ergibt sich durch

$$\begin{aligned}
\mathcal{L} = & m_\varphi \sum_i f_i \langle \dot{\varphi}_i | \dot{\varphi}_i \rangle + \frac{m_x}{2} \sum_i \dot{x}_i^2 - \underbrace{\left(\sum_{\alpha,\beta} t_{\alpha,\beta} \rho_{\beta,\alpha} + E_{CI}(\{\rho_{\alpha,\beta}\}) \right)}_{:= E_{RDMFT+CI}(\{\rho_{\alpha,\beta}\})} \\
& + \sum_{i,j} \Lambda_{i,j} (\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{i,j}) + \mu_{RDMFT} \left(\sum_i f_i - N \right).
\end{aligned} \quad (4.113)$$

Hierbei bezeichnet m_φ die fiktive Masse der Wellenfunktionen φ_i , m_x die fiktive Masse der Besetzungszahlen f_i , μ_{RDMFT} der Lagrange-Multiplikator, welcher zum Festhalten

der vorgegebenen Teilchenzahl notwendig ist und $\Lambda_{i,j}$ die Lagrange-Multiplikatoren, um die Orthogonalität der Wellenfunktionen $|\varphi_i\rangle$ sicherzustellen. Angemerkt sei, dass im Rahmen dieser Arbeit nicht der Term $m_\varphi \sum_i f_i \langle \dot{\varphi}_i | \dot{\varphi}_i \rangle$ in 4.113 den Code implementiert wurde, sondern

$$m_\varphi \sum_i \langle \dot{\varphi}_i | \dot{\varphi}_i \rangle, \quad (4.114)$$

wobei wir hier aber $m_\varphi \sum_i f_i \langle \dot{\varphi}_i | \dot{\varphi}_i \rangle$ diskutieren.

Die Energie des CI-Systems stimmt mit dem Wert des exakten Dichtematrixfunktional $F^{\hat{W}}[\{\rho_{\alpha,\beta}\}]$ (siehe Gleichung 4.8) überein, wenn die Wechselwirkungsenergie exakt behandelt wird, d. h.

$$E_{CI}(\{\rho_{\alpha,\beta}\}) = F^{\hat{W}}[\{\rho_{\alpha,\beta}\}]. \quad (4.115)$$

Wichtig ist, dass der Code so gestaltet ist, dass jede Näherung der Wechselwirkungsenergie $E^{\approx \hat{W}}(\{\rho_{\alpha,\beta}\})$ einfach implementiert werden kann, wenn neben $E^{\approx \hat{W}}$ das Potential

$$\frac{\partial E^{\approx \hat{W}}}{\partial \rho_{\alpha,\beta}} := -V_{\beta,\alpha}^{\approx \hat{W}} \quad (4.116)$$

bekannt ist. Diese Möglichkeit ist sehr nützlich, da wir in Kapitel 4.7 solche Näherungen untersuchen werden.

Als Vorbetrachtung geben wir zunächst im Folgenden benötigte Ableitungen an. Sie werden hier für den Spezialfall exakter Wechselwirkung diskutiert, können aber mittels der einfachen Ersetzung $E_{CI} \rightarrow E^{\approx \hat{W}}$ bzw. $V_{\beta,\alpha} \rightarrow V_{\beta,\alpha}^{\approx \hat{W}}$ auf jede Näherung der Wechselwirkungsenergie übertragen werden. Mit $\frac{\partial E_{CI}}{\partial \rho_{\alpha,\beta}} = -V_{\beta,\alpha}$ ergeben sich die nachfolgenden beiden Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{RDMFT+CI}}{\partial \langle \varphi_i |} &= \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial E_{RDMFT+CI}}{\partial \rho_{\alpha,\beta}} \frac{\partial \rho_{\alpha,\beta}}{\partial \langle \varphi_i |} \\ &= \sum_{\alpha,\beta} |\chi_\beta\rangle (t_{\beta,\alpha} - V_{\beta,\alpha}) \langle \chi_\alpha | \varphi_i \rangle f_i \\ &:= \hat{h} |\varphi_i\rangle f_i \end{aligned} \quad (4.117)$$

$$\frac{\partial E_{RDMFT+CI}}{\partial f_i} = \sum_{\alpha,\beta} (t_{\beta,\alpha} - V_{\beta,\alpha}) \langle \chi_\alpha | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \chi_\beta \rangle. \quad (4.118)$$

Wendet man die Euler-Lagrange Gleichungen

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}_i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_i} \quad (4.119)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \langle \dot{\varphi}_i |} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \langle \varphi_i |} \quad (4.120)$$

auf die Lagrange-Funktion 4.113 an ³, dann folgt

$$|\ddot{\varphi}_i\rangle = -\frac{1}{m_\varphi}\hat{h}|\varphi_i\rangle + \sum_j \frac{\Lambda_{i,j}}{m_\varphi f_i}|\varphi_j\rangle - (\gamma_\varphi + \frac{\dot{f}_i}{f_i})|\dot{\varphi}_i\rangle \quad (4.121)$$

$$\ddot{x}_i = \left(m_\varphi \langle \dot{\varphi}_i | \dot{\varphi}_i \rangle - \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \mu_{RDMFT} \right) * \frac{1}{2m_x} \sin(x_i) - \gamma_x \dot{x}_i \quad (4.122)$$

Wichtig ist, dass die beiden Gleichungen 4.121 und 4.122 durch den Term $\frac{\dot{f}_i}{f_i}$ miteinander gekoppelt sind. Diskretisiert man nämlich die erste Gleichung 4.121, dann ergibt sich ein Ausdruck, welcher proportional zu $f_i(+)$ ist. Wird $\frac{\dot{f}_i}{f_i}$ in 4.121 allerdings vernachlässigt, dann lässt sich die diskretisierte Gleichung nach $|\varphi_i(+)\rangle$ auflösen und dieses Ergebnis in der ebenfalls diskretisierten Gleichung für $x_i(+)$ verwenden. Hierzu sei angemerkt, dass der “Kopplungsterm” $\frac{\dot{f}_i}{f_i}$ als eine zu γ_φ zusätzliche Reibung auf die Wellenfunktionen interpretiert werden kann (siehe Gleichung 4.121). Dies ist eine Motivation dafür, diesen Term im Folgenden zu ignorieren.

Durch Diskretisieren ergibt sich nun

$$\begin{aligned} |\varphi_i(+)\rangle &= \underbrace{\frac{2}{1+\alpha_\varphi}|\varphi_i(0)\rangle - \frac{1-\alpha_\varphi}{1+\alpha_\varphi}|\varphi_i(-)\rangle - \frac{\Delta^2}{m_\varphi(1+\alpha_\varphi)}\hat{h}|\varphi_i(0)\rangle}_{|\bar{\varphi}_i\rangle} \\ &+ \frac{\Delta^2}{m_\varphi(1+\alpha_\varphi)} \sum_j \frac{\Lambda_{i,j}}{f_i(0)}|\varphi_j(0)\rangle \end{aligned} \quad (4.123)$$

$$\begin{aligned} x_i(+) &= \frac{2}{1+\alpha_x}x_i(0) - \frac{1-\alpha_x}{1+\alpha_x}x_i(-) - \frac{\Delta^2}{m_x(1+\alpha_x)} \left(-m_\varphi \langle \dot{\varphi}_i | \dot{\varphi}_i \rangle + \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle \right) \frac{\sin(x_i(0))}{2} \\ &+ \frac{\Delta^2}{m_x(1+\alpha_x)} \frac{\sin(x_i(0))}{2} \mu_{RDMFT} \\ &:= \underbrace{\bar{x}_i + \frac{\Delta^2}{2m_x(1+\alpha_x)} \sin(x_i(0)) \mu_{RDMFT}}_{:=q_i}. \end{aligned} \quad (4.124)$$

Für die Berechnung von $\Lambda_{i,j}$ können wir die Routine *WAVES_ORTHO_XC* des CP-PAW Codes einsetzen. Für die Berechnung des chemischen Potentials μ_{RDMFT} fordern wir wieder, dass die Zwangsbedingung der festen Teilchenzahl im nächsten Zeitschritt erfüllt wird, d. h. es muss

$$0 = \sum_i \frac{1}{2} \left(1 - \cos(\underbrace{\bar{x}_i + q_i \mu_{RDMFT}}_{=x_i(+)} \right) - N \quad (4.125)$$

gelten.

Der Programmablauf einer RDMFT+CI-Rechnung ist in Bild 4.9 in vereinfachter Form

³Beachte: $\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \langle \dot{\varphi}_i |} = \frac{d}{dt} (m_\varphi f_i |\dot{\varphi}_i\rangle) = m_\varphi \dot{f}_i |\dot{\varphi}_i\rangle + m_\varphi f_i |\ddot{\varphi}_i\rangle$

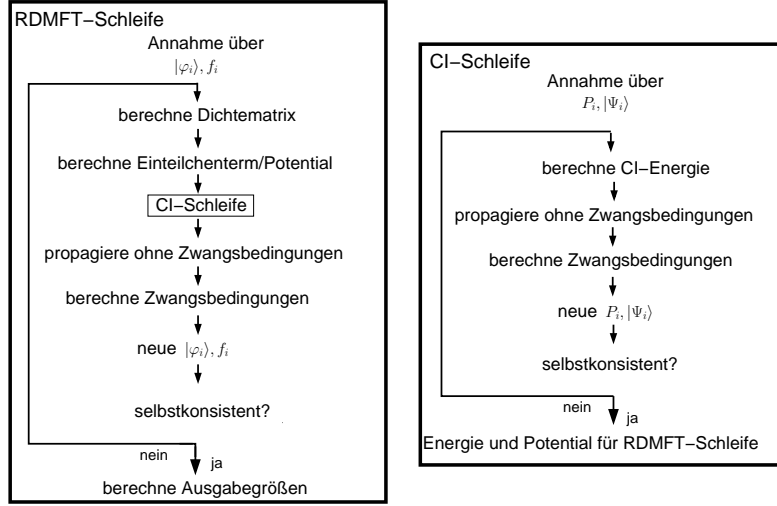


Abbildung 4.9: Programmablauf einer RDMFT+CI Rechnung. Für die Optimierung der CI-Wellenfunktion (rechts) sowie für die Optimierung der Dichtematrix (links) verwenden wir ein Car-Parrinelloverfahren, wodurch sich die Struktur beider Codes ähneln. Die weiteren Details sind im Text aufgeführt.

illustriert. Man beginnt mit einem Satz zueinander orthonormaler Einteilchenwellenfunktionen $|\varphi_i\rangle$ bzw. dem festen Satz $|\chi_\alpha\rangle$, wobei die Orthogonalität mittels eines Gram-Schmidt Verfahrens sichergestellt wird. Des Weiteren wählt man Besetzungszahlen f_i , welche in der Summe die Teilchenzahl ergeben. Die Dichtematrix ist dann durch 4.111 berechenbar. Mit dieser kann $\sum_{\alpha,\beta} t_{\alpha,\beta} \rho_{\beta,\alpha}$, also die Energie des Einteilchenterms, berechnet werden. Die Dichtematrix wird an das CI-Programm übergeben. Dieses liefert die CI-Energie E_{CI} und die Lagrange-Multiplikatoren $V_{\alpha,\beta}$. Durch die Gleichungen 4.117 bzw. 4.118 erhalten wir dann die notwendigen Ableitungen der RDMFT+CI-Energie nach den Einteilchenwellenfunktionen bzw. nach deren Besetzungen. Wir propagieren nun zunächst die Einteilchenwellenfunktionen $|\varphi_i\rangle$ ohne Zwangsbedingungen d. h. wir berechnen $|\bar{\varphi}_i\rangle$ (siehe Gleichung 4.123) und errechnen anschließend die Lagrange-Multiplikatoren $\Lambda_{i,j}$. Damit erhalten wir $|\varphi_i(+)\rangle$ und somit ist $|\dot{\varphi}_i\rangle$ bekannt. Mit $|\dot{\varphi}_i\rangle$ lässt sich \bar{x}_i berechnen (siehe Gleichung 4.124). Im letzten Schritt berechnen wir dann den Lagrange-Multiplikator μ_{RDMFT} , womit $x_i(+)$ berechenbar ist.

4.6 Numerik des RDMFT+CI Programms

In diesem Abschnitt diskutieren wir die Numerik des RDMFT+CI Programms und gehen nochmals auf die Unstetigkeitsstellen ein.

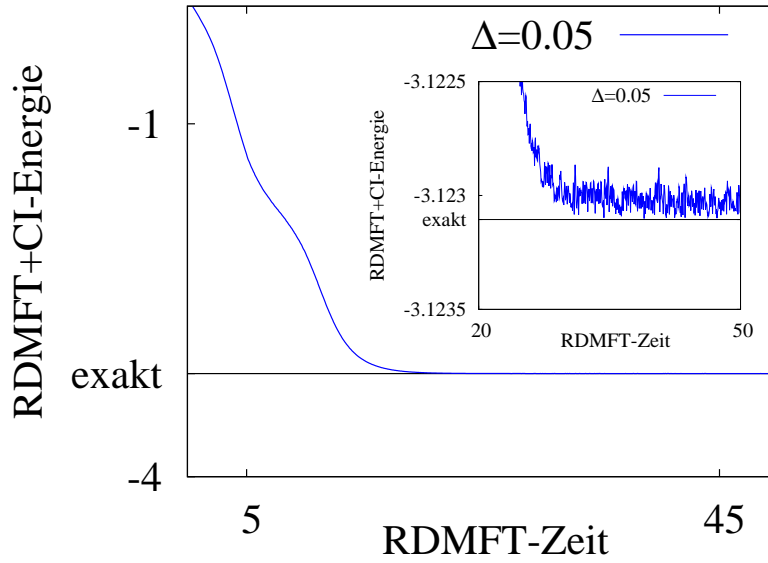


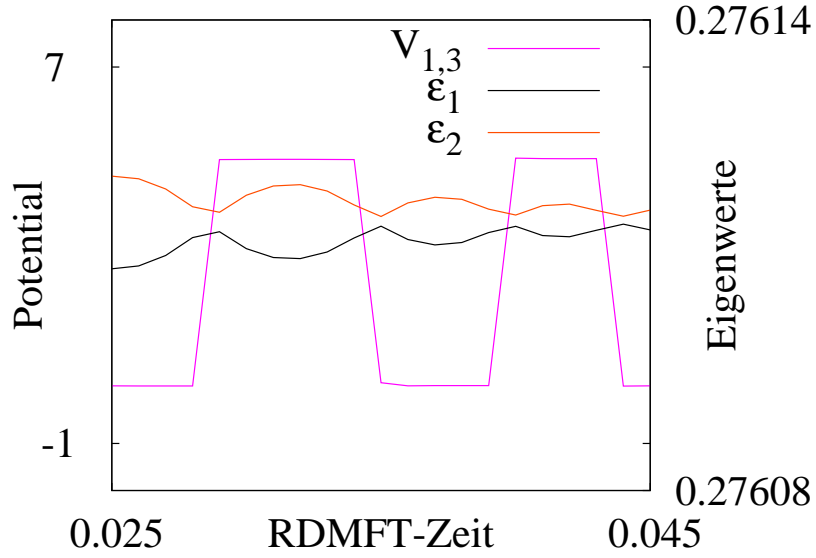
Abbildung 4.10: Gesamtenergie der RDMFT+CI Rechnung in Abhängigkeit der RDMFT-Zeit. Die RDMFT-Zeit ist hierbei durch das Produkt aus dem Zeitschritt Δ und der Anzahl der RDMFT-Simulationsschritte erklärt. Die Rechnung ($\Delta = 0.05$) konvergiert zunächst und ab einem gewissen Simulationszeitpunkt treten Fluktuationen in der Gesamtenergie auf (siehe Text). Die Masse m_φ wurde zu eins gewählt. Dies wurde auch bei allen anderen Rechnungen so gemacht.

4.6.1 Fluktuationen aufgrund von Unstetigkeitsstellen

Aufgrund der in den Kapiteln 4.4.1 und 4.4.2 diskutierten Unstetigkeitsstellen kann es zu numerischen Fluktuationen in der RDMFT+CI Gesamtenergie kommen. Dies erfordert eine genaue Analyse, die im Folgenden vorgestellt wird. Als Testsystem wählen wir den Hubbard-Dimer, welchen wir in 2.5.2 bereits vorgestellt haben. Dessen Hamilton-Operator ist durch Gleichung 2.92 gegeben. Der Parameter t wurde immer mit $t=-2$ gewählt. Für U wurden unterschiedliche Werte zu Testzwecken verwendet, welche jeweils angegeben werden. Das System wird zunächst bei halber Füllung, also für $N=2$ diskutiert.

In Abbildung 4.10 findet sich die Gesamtenergie des Systems in Abhängigkeit der RDMFT-Zeit. Es wird $U=2$ verwendet. Die Gesamtenergie nähert sich dem mittels exakter Diagonalisierung errechneten Minimum, fluktuiert dann allerdings und erreicht das Minimum nicht genau. Sieht man sich das entsprechende CI-Potential an, dann erkennt man, dass dieses bis zu einem gewissen Simulationszeitpunkt relativ stabil ist, dann allerdings massives Rauschen auftritt, was der Grund für die Fluktuation der Gesamtenergie ist.

Das CI-Potential “rauscht” aufgrund der in Abschnitt 4.4.2 beschriebenen Unstetigkeitsstellen. Im Prinzip treten solche Unstetigkeitsstellen während der ganzen RDMFT+CI



Abbildungung 4.11: Unstetigkeitsstelle des CI-Potentials in Abhängigkeit von der RDMFT-Zeit (siehe Definition in der Beschreibung der Abbildung 4.10, $\Delta = 0.00075$) am Beispiel des Hubbard-Dimers mit $t=-2$ und $U=16$. Auf der linken y-Achse ist das Potential aufgetragen, auf der rechten die Eigenwerte. Die Eigenwerte werden durch Diagonalisierung der Dichtematrix berechnet und dann von der Routine geordnet. Die Vertauschung kann man im Bild erahnen.

Rechnung auf. Allerdings gibt es ein einfaches Argument, warum diese Unstetigkeitsstellen am Ende der Simulation des bei halber Füllung des Dimers häufiger auftreten als zu Beginn der Rechnung. Der Grund ist, dass der Grundzustand selbst zu einem “Hochsymmetriepunkt” gehört, d. h. die Teilchenzahl jeder zum Grundzustand beitragenden Slaterdeterminante ist genau zwei und auch die Eigenwerte der Grundzustandsdichtematrix sind jeweils entartet. Beispielfhaft zeigen wir Unstetigkeitsstellen, welche durch Vertauschung der Eigenwerte verursacht werden in der Abbildung 4.11.

Angemerkt sei, dass für den Dimer ähnlich viele Unstetigkeitsstellen in der Nähe von angeregten Zuständen beobachtet wurden. Des Weiteren bemerken wir, dass man sagen kann, dass die im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Unstetigkeitsstellen und die damit verbundenen numerischen Probleme für den Dimer am “stärksten” sind, was vermutlich mit dem sehr kleinen System, der hohen Symmetrie und den verhältnismäßig wenigen mathematischen Möglichkeiten zusammenhängt, die Dichtematrix mit einer Wellenfunktion des Ensembles darzustellen. Dadurch wird es manchmal notwendig, einen Teilchenzahlkanal beizumischen, welcher zuvor nicht vorhanden war und der dann eine Unstetigkeitsstelle im Potential verursacht. Hierbei sind auch Teilchenzahlkanalfuktuationen möglich, d. h. eine kleine Beimischung eines Teilchenzahlkanals entsteht plötzlich und verschwin-

det wieder. In diesem Zusammenhang sollte eventuell hier auch noch zwischen numerischen Fluktuationen unterschieden werden und der “mathematischen Unmöglichkeit”, die Dichtematrix mit bestimmten Teilchenzahlkanälen darzustellen. Numerische Fluktuationen können beispielsweise dadurch entstehen, dass die CI-Rechnung nicht völlig auskonvergiert wurde und sind somit vermeidbar. Den zweiten Fall, also die Tatsache, dass die mathematische Möglichkeit fehlt die Dichtematrix mit bestimmten Teilchenzahlkanälen darzustellen kann man eventuell mit Zwangsbedingungen umgehen, oder vielleicht auch mit Hilfe eines Ensembles aus Vielteilchenfunktionen. Man kann sich für den Dimer beispielsweise leicht überlegen, dass es zumindest für jede Dichtematrix der Form

$$\rho = \begin{pmatrix} D_{1,1} & 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & D_{1,1} & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & D_{2,2} & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 & D_{2,2} \end{pmatrix} \quad (4.126)$$

mit $\sum_{i,i} D_{i,i} = 2$ immer eine mathematische Möglichkeit gibt, diese mit einer einzigen, normierten Wellenfunktion zu erfüllen, welche nur aus Zweiteilchendeterminanten besteht. Sie hat die Gestalt

$$|\Psi\rangle = \sqrt{D_{1,1}}|1100\rangle + \sqrt{D_{2,2}}|0011\rangle. \quad (4.127)$$

Leicht kann man verallgemeinern, dass diese Aussage auch für jede beliebige Dichtematrix des Dimers mit $\sum_{\alpha} \rho_{\alpha,\alpha} = 2$ gilt, wenn jeweils zwei Eigenwerte übereinstimmen. Damit könnte man also per Zwangsbedingung die Teilchenzahlfluktuationen bei halber Füllung vollständig unterdrücken. Als weitere Anmerkung sei gesagt, dass die numerischen Probleme für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ketten mit vier bzw. sechs Plätzen nicht komplett verschwinden.

Die Ergebnisse für den Dimer bei einer Wellenfunktion können so interpretiert werden, dass das energetische Minimum genau auf einer Unstetigkeitsstelle liegt. Um damit umzugehen, wurde zunächst ein Modellsystem entwickelt welches in 4.6.2 vorgestellt und genauer analysiert wird.

4.6.2 Modellsystem der Unstetigkeitsstellen

Im Folgenden stellen wir ein eindimensionales Modellsystem vor, bei welchem die Situation vorliegt, dass sich eine Unstetigkeitsstelle im Minimum der potentiellen Energie befindet. Die potentielle Energie sei durch die Gleichung

$$E_{pot} = c|x| \quad (4.128)$$

gegeben, wobei c eine Konstante ist, welche wir als größer Null annehmen. Wir diskutieren nun den Fall verschwindender Reibung. Aus der Differentialgleichung

$$F = -\frac{dE_{pot}}{dx} = m\ddot{x} \quad (4.129)$$

lässt sich folgende Lösung für $x(t)$ angeben

$$\begin{aligned} x &= -\frac{c}{2m}t^2 + v_0t + x_0 & x > 0 \\ x &= +\frac{c}{2m}t^2 + v_0t + x_0 & x < 0. \end{aligned} \quad (4.130)$$

Startet das Teilchen zum Zeitpunkt $t = 0$ bei x_0 mit verschwindender Anfangsgeschwindigkeit ($v_0 = 0$), dann erreicht es $x = 0$ zur Zeit $t_1 = \sqrt{\frac{2mx_0}{c}}$. Die potentielle Energie verändert sich dabei parabelförmig, d. h.

$$E_{pot}(t) = -\frac{c^2}{2m}t^2 + cx_0. \quad (4.131)$$

Das Potential für $x < 0$ wirkt abbremsend und aufgrund der Energieerhaltung erreicht es bei $t = 2t_1$ den Punkt $-x_0$. Zu seinem Ausgangspunkt bei x_0 kehrt es nach der Periode

$$T = 4\sqrt{\frac{2mx_0}{c}} \quad (4.132)$$

zurück. Da das Teilchen die Unstetigkeitsstelle in jeder Periode zwei Mal passiert, steigt die Häufigkeit dieser Situation pro Zeitintervall Δt , je kleiner x_0 gewählt wird bzw. je näher die Energie des Teilchens dem Grundzustand ist.

Diskretisiert man den Zeitschritt mit Hilfe des Verlet-Algorithmuses [211, 212], dann lässt sich die Bewegung in der Nähe des Minimums nicht mehr auflösen, da das Teilchen praktisch in jedem Zeitschritt die Unstetigkeitsstelle passiert. Dies zeigen wir anhand eines einfachen Beispiels. Hierzu diskretisieren wir die Gleichung $\ddot{x} = \mp \frac{c}{m}$

$$\frac{x(+) - 2x(0) + x(-)}{\Delta^2} = \mp \frac{c}{m}.$$

Es folgt

$$x(+) = \mp \frac{c}{m}\Delta^2 + 2x(0) - x(-), \quad (4.133)$$

wobei das negative Vorzeichen dann vorliegt, wenn $x(0) > 0$ ist, das positive im Fall $x(0) < 0$. Sei nun $x(a\Delta)$ x zum Simulationszeitpunkt $a\Delta$, $x_0 > 0$ und $-\frac{c}{m}\Delta^2 + x_0 < 0$. Gilt $x(-\Delta) = x(0) = x_0$, dann lässt sich aus 4.133 die nachfolgende Folge angeben

$$\begin{aligned} x(-\Delta) &= x_0 \\ x(0) &= x_0 \\ x(\Delta) &= -\frac{c}{m}\Delta^2 + x_0 \\ x(2\Delta) &= -\frac{c}{m}\Delta^2 + x_0 \\ x(3\Delta) &= x_0 \\ &\vdots \end{aligned}$$

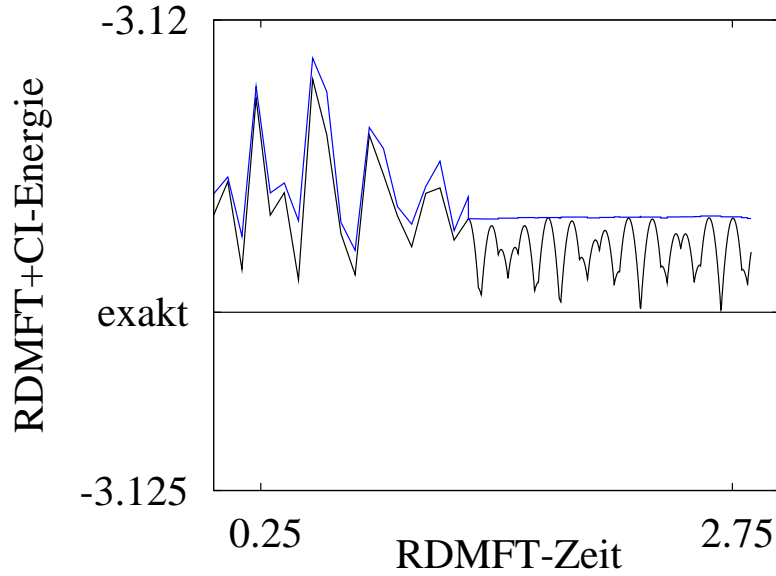


Abbildung 4.12: Parabelsegmente der RDMFT+CI Rechnung: Ab dem Zeitpunkt der Energiefluktuationen wird die Reibung auf 0 gesetzt und der Zeitschritt verkleinert (großer Zeitschritt $\Delta_g = 0.075$, kleiner Zeitschritt $\Delta_k = 0.00075$). Neben den Parabelsegmenten finden wir Energieerhaltung.

x nimmt nur zwei Werte an, was auch für die potentielle Energie zutrifft. Diese beiden Werte sind $E_{pot} = cx_0$ und $E_{pot} = \frac{c^2}{m}\Delta^2 - cx_0$. Die potentielle Energie fluktuiert also in der Größenordnung

$$\Delta E_{pot} = \frac{c^2}{m}\Delta^2 \quad (4.134)$$

und kann somit durch die Größe des Zeitschrittes bzw. die Größe der Masse kontrolliert werden.

Nun diskutieren wir den Zusammenhang zwischen diesem einfachen Modellsystem und dem RDMFT+CI System. Hierzu führen wir eine Rechnung durch, bis die Fluktuationen in der Energie auftreten. Dann setzen wir, wie zu Beginn dieses Abschnittes beschrieben, die Reibung auf Null und verkleinern den Zeitschritt um einen Faktor 10. Die Kurve der potentielle Energie sollte näherungsweise Parabelsegmente aufweisen, falls unser Modellsystem korrekt ist. Das Ergebnis dieser Rechnung findet man in Abbildung 4.12. Die Parabelsegmente sind zu erkennen, allerdings sehen wir auch, dass in der Nähe des Minimums mehr als nur eine Unstetigkeitsstelle existieren muss, da es sich um unterschiedliche Parabelsegmente handelt.

Wir prüfen nun auch, ob die Energiefluktuationen mittels des Zeitschritts bzw. der Masse kontrolliert werden können. Hierzu konvergieren wir erneut eine Rechnung bis zu den auftretenden Energiefluktuationen, verkleinern den Zeitschritt, setzen die Reibung

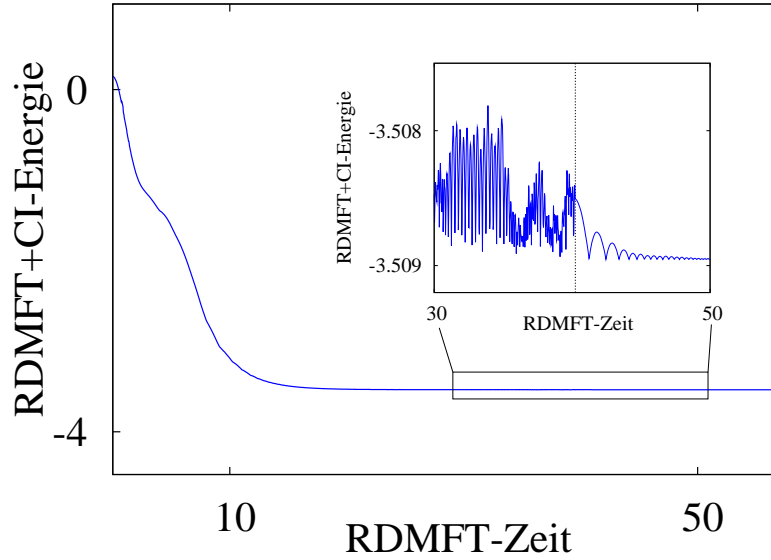


Abbildung 4.13: Die RDMFT+CI-Energie in Abhängigkeit der RDMFT-Zeit (siehe Definition in der Beschreibung der Abbildung 4.10, $\Delta = 0.025$) einmal grob (großes Bild) und fein (kleines Bild) aufgelöst. Die Energiefluktuationen aufgrund der Unstetigkeitsstellen sind im kleinen Bild zu erkennen. Ab der RDMFT-Zeit 40 (gestrichelte schwarze Linie) wird die Masse m_x um einen Faktor 100 erhöht, wodurch die Fluktuationen um den Faktor 100 kleiner werden (siehe Text).

allerdings nicht auf Null. Wir sehen, dass die Fluktuationen um ein Vielfaches kleiner sind als zuvor, dass diese allerdings nicht vollständig verschwinden, ähnlich wie durch 4.134 vorhergesagt. Eine entsprechende Situation finden wir, wenn wir die Masse für die Besetzungszahlen m_x erhöhen. Dies ist in Abbildung 4.13 illustriert.

4.6.3 Unterdrückung bestimmter Teilchenzahlkanäle

Für RDMFT+CI Rechnungen kann eine Beschränkung auf gewisse Teilchenzahlkanäle sehr nützlich sein, da Fluktuationen nicht relevanter Teilchenzahlkanäle die Rechnungen aufgrund der damit verbundenen Unstetigkeitsstellen des Potentials destabilisieren. Des Weiteren kann man so die Anzahl der zu betrachtenden Slaterdeterminanten reduzieren. Daher wurde entschieden, Slaterdeterminanten mit einer bestimmten Teilchenzahl energetisch ungünstiger zu machen und sie so zu eliminieren. Hierzu wurde wie folgt vorgegangen. Sei \hat{W} der Operator der Wechselwirkung und \hat{P} ein Projektionsoperator. Sei weiterhin M die Menge der irrelevanten Teilchenzahlkanäle. Dann definieren wir \hat{P}

einfach über

$$\hat{P} = \sum_i |\Phi_i\rangle\langle\Phi_i| \delta_{N_{\Phi_i} \in M}, \quad (4.135)$$

wobei $\delta_{N_{\Phi_i} \in M} = 1$ falls Φ_i eine Teilchenzahl enthält, welche in M ist und sonst verschwindet. Nun definieren wir weiterhin einen neuen Operator \hat{W}' wie folgt

$$\hat{W}' = \hat{W} + c\hat{P}. \quad (4.136)$$

Hierbei soll c eine Konstante sein, welche groß genug gewählt wird, um die entsprechenden Teilchenzahlkanäle energetisch ungünstig zu machen. Wir haben uns für die Wahl

$$c = U \quad (4.137)$$

entschieden, wobei U der U -Parameter ist.

Unsere CI-Rechnungen werden nun mit dem obigen Operator \hat{W}' durchgeführt. Auf jede Slaterdeterminante der nichtrelevanten Teilchenzahlkanäle wirkt zusätzlich zu \hat{W} der Operator $c\hat{P}$ mit $c = U$. Enthält $|\Psi\rangle$ beispielsweise den Vakuumzustand $|0 \dots 0\rangle$ und ist der Teilchenzahlkanal Null- Teilchen in M , dann gilt

$$\langle 0 \dots 0 | \hat{W}' | 0 \dots 0 \rangle = U. \quad (4.138)$$

Damit wird beispielsweise der Vakuumzustand so energetisch unvorteilhaft, dass er verdrängt wird, wenn dies mathematisch möglich ist. Fluktuationen von Teilchenzahlkanälen kann man nun dadurch verhindern, dass man alle Determinanten eines bestimmten Teilchenzahlkanals löscht, wenn dessen Beitrag zu $|\Psi\rangle$ nicht mehr wichtig ist. Sei dazu

$$|\Psi\rangle = \sum_N |\Psi_N\rangle, \quad (4.139)$$

wobei $|\Psi_N\rangle$ nur Slaterdeterminanten mit N -Teilchen enthält. Ist nun c_2 eine noch zu wählende Konstante und gilt $\langle \Psi_N | \Psi_N \rangle < c_2$ für ein N eines irrelevanten Teilchenzahlkanals, dann kann dieser Teilchenzahlkanal komplett eliminiert werden, falls c_2 nicht zu groß ist. c_2 darf nicht zu groß sein, da sonst die Zwangsbedingungen im nächsten CI-Schritt nicht mehr erfüllt werden können. Hierbei ist

$$c_2 \approx 10^{-5} \quad (4.140)$$

eine recht gute Wahl. Die Rechnungen zeigen, dass es so für die “größeren” Hubbard-Ketten wie die Kette mit vier bzw. sechs Plätzen sehr häufig möglich ist, sich auf zwei relevante Teilchenzahlkanäle zu beschränken. Im Falle des Dimers ist diese Strategie hingegen mit Vorsicht zu betrachten, da die CI-Rechnung dadurch stark destabilisiert wird.

4.6.4 Übertrag des CI-Zustandes

Sei $\rho_{\alpha,\beta}(n)$ die Dichtematrix, welche im RDMFT-Schritt n vorliegen soll und $\rho_{\alpha,\beta}(n+1)$ die Dichtematrix des darauf folgenden RDMFT-Schrittes. Ist $|\Psi_{0,i}^{\rho_{\alpha,\beta}(n)}\rangle$ mit den Wahrscheinlichkeiten $P_i^{\rho_{\alpha,\beta}(n)}$ das von CI gefundene energetisch günstigste Ensemble, welches die Dichtematrix $\rho_{\alpha,\beta}(n)$ hat, dann lässt sich dieses nicht automatisch als “Startensemble” für den RDMFT-Schritt $n+1$ verwenden. Der Grund ist, dass $|\Psi_{0,i}^{\rho_{\alpha,\beta}(n)}\rangle$ und $P_i^{\rho_{\alpha,\beta}(n)}$ nicht die Dichtematrix $\rho_{\alpha,\beta}(n+1)$ haben. Allerdings kann man annehmen, dass sich die beiden Dichtematrizen nicht sonderlich stark voneinander unterscheiden und die entsprechenden beiden Lösungen $|\Psi_{0,i}^{\rho_{\alpha,\beta}(n)}\rangle$ und $P_i^{\rho_{\alpha,\beta}(n)}$ bzw. $|\Psi_{0,i}^{\rho_{\alpha,\beta}(n+1)}\rangle$ und $P_i^{\rho_{\alpha,\beta}(n+1)}$ eine ähnliche Gestalt haben. Dementsprechend genügt in der Regel eine kleine Korrektur an $|\Psi_{0,i}^{\rho_{\alpha,\beta}(n)}\rangle$ und an $P_i^{\rho_{\alpha,\beta}(n)}$, um die entsprechenden Zwangsbedingungen korrekt zu erfüllen. Eine solche Korrektur kann beispielsweise mit Hilfe der Lagrange-Multiplikatoren errechnet werden.

Im Falle einer Vielteilchenwellenfunktion kann der CI-Zustandes mittels dieser Technik sehr häufig als Startzustand für den nächsten Schritt verwendet werden. Es gibt allerdings Fälle wo dies nicht möglich ist, welche oft genau dann auftreten, wenn Unstetigkeitsstellen vorliegen. Dann konvergiert das verwendete SHAKE- oder Newton Verfahren zur Berechnung der Lagrange-Multiplikatoren nicht (siehe auch Kapitel 4.2.5). Die Größe des RDMFT Schritts hat natürlich einen Einfluss darauf, wie häufig der Zustand übertragen werden kann.

4.6.5 Unstetigkeitsstellen bei Zwangsbedingungen

Im Folgenden diskutieren wir, wie man RDMFT+CI Rechnungen mit Hilfe einer Zwangsbedingung stabilisieren kann. Als Vorbetrachtung diskutieren wir die Rechnung einer Hubbard-Kette mit 4 Plätzen bei halber Füllung mit $U=16$ und $t=-2$. Wir konvergieren die Rechnung soweit dies mit den Unstetigkeitsstellen möglich ist und betrachten nahe dem Grundzustand die Anzahl der Elektronen mit Spin up bzw. mit Spin down. Da halbe Füllung vorliegt ist die Anzahl der up bzw. der down Elektronen jeweils exakt zwei, wenn wir den exakten Grundzustand erreicht hätten. Da wir uns dem Grundzustand aufgrund der Unstetigkeitsstellen aber nur sehr gut genähert haben, fluktuiert die jeweilige Elektronenanzahl mit Spin up bzw. down um den Wert zwei. Wir stellen nun den Lagrange-Multiplikatoren $V_{1,1}$ und die Anzahl der up-Elektronen, bezeichnet mit N^\uparrow in der Abbildung 4.14 dar.⁴ Wir erkennen, dass Unstetigkeitsstellen offensichtlich dann auftreten können, wenn N^\uparrow von einem Wert kleiner zwei zu einem Wert größer zwei übergeht. Wir verfolgen diesen Hinweis und versuchen die Anzahl der Teilchen mit spin up und die Anzahl der Teilchen mit spin down festzuhalten um den destabilisierenden Übergang zu vermeiden.

Wir führen die eben diskutierte Rechnung ($t = -2$, $U = 16$ und $N=4.0$) noch einmal

⁴Die explizite Darstellung der down-Elektronen ist nicht notwendig, da sich diese aus der gesamten Elektronenzahl $N=4$ über $N^\downarrow = N - N^\uparrow$ ergibt.

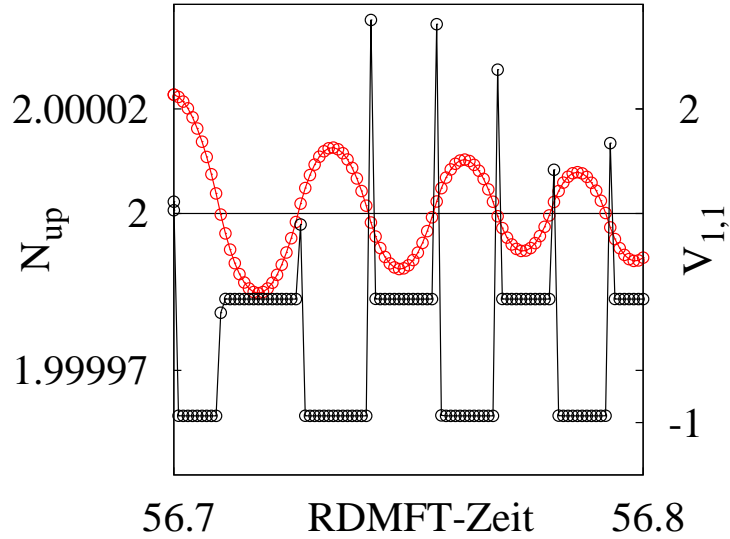


Abbildung 4.14: Anzahl der Elektronen mit Spin up (linke y-Achse, rot) und Lagrange-Multiplikator $V_{1,1}$ (rechte y-Achse, schwarz) der CI-Rechnung in Abhängigkeit der RDMFT-Zeit (siehe Definition in der Beschreibung der Abbildung 4.10) bei fast auskonvergierter Rechnung der Hubbard-Kette mit 4 Plätzen ($U=16$, $t=-2$, $N=4$). Für diese Rechnung wurde $\Delta = 0.001$ gewählt (sonst üblich $\Delta = 0.01$), um die Situation klar herauszuarbeiten. Im Fall $N^\uparrow < 2$ liegt für $V_{1,1}$ ein konstanter Wert c_1 vor, im Fall von $N^\uparrow > 2$ ein konstanter Wert c_2 . Die wenigen Abweichungen davon sind vermutlich numerische Fehler.

bis zu dem Punkt durch, bis die Anzahl der up-Elektronen um den Wert zwei fluktuiert. Diese Rechnung wird nun bei einem Zeitschritt von $\Delta = 0.01$ neu gestartet und zwar einmal mit einer Version des RDMFT-Programms, bei welchem die Anzahl der Teilchen mit Spin up, bzw. mit Spin down mittels zweier Lagrange-Multiplikatoren μ^\uparrow bzw. μ^\downarrow festgehalten wird und einmal ohne diese Fixierung bei aber sonst identischem Programm. Bei diesen beiden Rechnungen wird versucht, den Vielteilchenzustand des RDMFT-Schritts n als Startzustand des Vielteilchenschritts $n+1$ zu verwenden (siehe dazu Kapitel 4.6.4). Falls dies nicht gelingt wird die CI-Rechnung mit der Standardkonstruktion des Startzustandes (siehe 4.2.3) neu gestartet. Angemerkt sei, dass es vorteilhaft ist, im Fall einer festen Anzahl von Spin up bzw. Spin down Elektronen nicht exakt auf der Symmetrie ($N^\uparrow = N^\downarrow = 2$) zu fixieren, da selbst hier winzige Fluktuationen zur Destabilisierung der Rechnung beitragen, weil ein Lagrange-Multiplikator die Anzahl der Teilchen zwar sehr genau, aber nicht exakt festhalten kann.

Mit Hilfe der Zwangsbedingungen erhalten wir eine bisher nicht erreichte Stabilität der RDMFT+CI Rechnung (siehe dazu Abbildung 4.15). Wir können auch zum ersten Mal bei fast auskonvergierter Rechnung den CI-Zustand praktisch immer von einem RDMFT-Schritt auf den nächsten übertragen. Vorher war dies in der Regel nur zu Beginn und Mitte der Simulation recht oft möglich, da am Ende so viele Unstetigkeitsstellen auftraten und der Übertrag auch in Beziehung mit den Unstetigkeitsstellen steht.

Wir untersuchen nun die Wellenfunktionen, wenn keine Zwangsbedingung vorliegt. Die Wellenfunktion, welche im Fall von $N^\uparrow \geq 2$ vorliegt bezeichnen wir hierbei mit $\Psi^{\uparrow>2}$, die andere mit $\Psi^{\downarrow>2}$. Wir starten die praktisch auskonvergierte Rechnung neu und reduzieren den Zeitschritt von $\Delta = 0.01$ auf $\Delta = 0.001$ um die Veränderung der jeweiligen Wellenfunktion klein zu machen. Wir speichern $\Psi^{\uparrow>2}$ und entsprechend $\Psi^{\downarrow>2}$. Vergleichen wir beide Wellenfunktionen miteinander, dann erkennen wir, dass sich beide im wesentlichen nur um genau folgende beiden Slaterdeterminanten unterscheiden

$$|10101010\rangle \text{ und } |01010101\rangle. \quad (4.141)$$

In $\Psi^{\uparrow>2}$ finden wir einen Beitrag der Slaterdeterminante $|10101010\rangle$ und keinen Beitrag von $|01010101\rangle$, für $\Psi^{\downarrow>2}$ ist es entsprechend umgekehrt.

Dieses Beispiel dokumentiert, dass Fluktuationen einzelner Slaterdeterminanten eine RDMFT+CI Rechnung destabilisieren können, egal ob es sich dabei um eine Determinante eines anderen Teilchenzahlkanals handelt oder nicht. Es sind des weiteren Untersuchungen notwendig, wie häufig man mit Zwangsbedingungen Unstetigkeitsstellen vermeiden kann.

4.6.6 Fluktuationen des chemisches Potentials

In die Berechnung des chemischen Potentials μ_{RDMFT} (siehe Gleichungen 4.113 und 4.125) fließt das CI-Potential indirekt mit ein, da es durch 4.124 über $x_i(+)$ (Gleichung 4.124) bestimmt wird und in $x_i(+)$ der Hamilton-Operator \hat{h} (siehe Gleichung 4.121) und somit auch das CI-Potential eingeht. Da das CI-Potential Diskontinuitäten aufweist, wirken sich diese auch auf das chemische Potential aus. Das wollen wir im Folgenden etwas genauer verstehen.

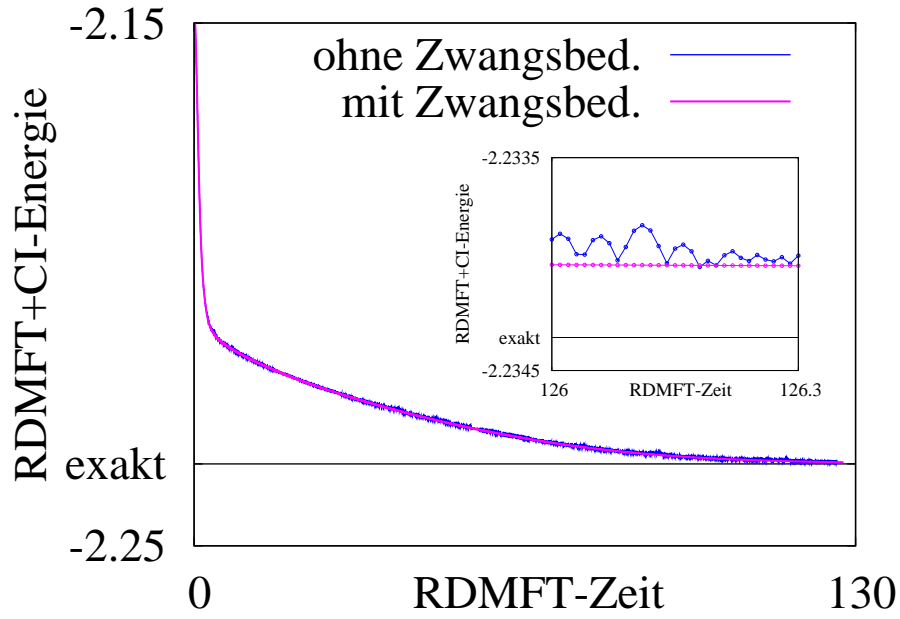


Abbildung 4.15: Gesamtenergie der RDMFT+CI Rechnung einer Hubbard-Kette mit 4 Plätzen ($t = -2$, $U = 16$ und $N=4.0$) in Abhängigkeit der RDMFT-Zeit (siehe Definition in der Beschreibung der Abbildung 4.10, $\Delta = 0.01$) einmal bei fester Anzahl der Elektronen mit spin up bzw. down (violette Kurve) und einmal ohne diese Zwangsbedingung (blau). Zu erkennen ist, dass die Gesamtenergie der RDMFT+CI Rechnung mit der Zwangsbedingung stabil ist, während diese Größe ohne Zwangsbedingung fluktuiert.

Unser Testsystem ist eine Hubbard-Kette mit vier Plätzen bei der Teilchenzahl $N = 3.99$ und den Parametern $t = -2$ und $U = 24$. Bevor wir die Ergebnisse diskutieren, machen wir einige Vorbetrachtungen. Diese sind wichtig, um die gefundenen Ergebnisse reproduzieren zu können. Zunächst ist zu bemerken, dass der Grundzustand des 3-Teilchensystems ein Dublett ist. Wir schreiben für die beiden Grundzustandswellenfunktionen $|\Psi_{0,N=3}^{(1)}\rangle$ bzw. $|\Psi_{0,N=3}^{(2)}\rangle$. Dies bedeutet, dass jede Wellenfunktion der Gestalt

$$|\Psi_0\rangle = a|\Psi_{0,N=4}\rangle + b(c_1|\Psi_{0,N=3}^{(1)}\rangle + c_2|\Psi_{0,N=3}^{(2)}\rangle), \quad (4.142)$$

eine Grundzustandswellenfunktion des Systems ist, wobei $|\Psi_{0,N=4}\rangle$ die Grundzustandswellenfunktion des Systems mit vier Teilchen angibt. Starten wir unserer Rechnungen spinpolarisiert und kollinear, dann tendiert das System dazu, gegen eine der beiden speziellen Lösungen

$$|\Psi_0^1\rangle = a|\Psi_{0,N=4}\rangle + b|\Psi_{0,N=3}^{(1)}\rangle \quad (4.143)$$

$$|\Psi_0^2\rangle = a|\Psi_{0,N=4}\rangle + b|\Psi_{0,N=3}^{(2)}\rangle \quad (4.144)$$

zu konvergieren. Die erste Lösung führt in dem von uns betrachteten Fall von 3.99 Teilchen zu 2 up- und 1.99 down-Elektronen, bei der anderen Lösung ist es entsprechend umgekehrt.

Führt man die RDMFT+CI-Rechnung durch, dann findet man auch bei einer nicht-ganzen Teilchenzahl die gleichen Schwierigkeiten, welche wir in Kapitel 4.6.5 diskutiert haben, d. h. es treten Unstetigkeitsstellen des CI-Potentials auf, wenn die Teilchenzahl der up- (down-) Elektronen um zwei fluktuiert ($N^{\downarrow(\uparrow)} = N - N^{\uparrow(\downarrow)}$, wobei $N=3.99$). Man sieht weiterhin eine Fluktuation des chemischen Potentials μ_{RDMFT} am Ende der RDMFT+CI-Rechnung (vergleiche Bild 4.16). Während der Lagrange-Multiplikator $V_{1,1}$ fluktuiert, ist $V_{2,2}$ stabil und stimmt mit dem exakten chemischen Potential μ_{exakt} überein, welches wir mit Hilfe von zwei Rechnungen mit exakter Diagonalisierung über

$$\mu_{exakt} = E_0(N = 4) - E_0(N = 3) \quad (4.145)$$

errechnet haben (vergleiche auch mit den Gleichungen 2.4 bzw. 2.7). Hierzu sei angemerkt, dass wir Aufgrund der Diskussion in Kapitel 4.8.1 einen Zusammenhang zwischen den Hauptdiagonalelementen der Lagrange-Multiplikatoren und dem exakten chemischen Potential vermutet haben.

Fixiert man wie in 4.6.5 die Anzahl der Elektronen mit Spin-up bzw. down, dann vermeidet man auch im Fall einer nicht-ganzen Teilchenzahl die Unstetigkeitsstellen und kann die Rechnung ohne Fluktuationen der Gesamtenergie auskonvergieren. Allerdings erhält man so am Ende der Rechnung nicht das exakte chemische Potential. Dies ist allerdings bei exakter Rechnung kein Problem, da es eine andere Möglichkeit gibt, das chemische Potential zu errechnen wie wir in Kapitel 4.6.6 noch diskutieren werden.

Berechnung des chemischen Potentials bei exakter Rechnung

Im Falle einer exakten Rechnung kann das chemische Potential trotz der Fluktuationen des CI-Potentials genau berechnet werden. Hierbei nutzen wir aus, dass wir mit dem

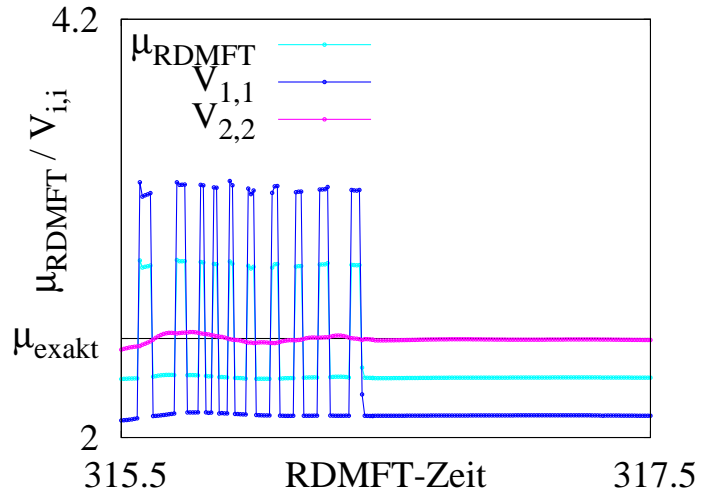


Abbildung 4.16: Chemisches Potential und die Lagrange-Multiplikatoren $V_{1,1}$ und $V_{2,2}$ am Ende einer RDMFT+CI Rechnung (Hubbard-Kette mit 4 Plätzen, $U=24$, $t=-2$) in Abhängigkeit der RDMFT-Zeit (siehe Definition in der Beschreibung der Abbildung 4.10, $\Delta = 0.01$). Im Bild bei RDMFT-Zeit 315.5 bis etwa 316.5 zu sehen: Das chemische Potential fluktuiert, entsprechend der Lagrange-Multiplikator $V_{1,1}$. Der Lagrange-Multiplikator $V_{2,2}$ ist hingegen stabil und praktisch identisch mit dem exakten chemischen Potential. Es wurde keine Fixierung der up- bzw. down Elektronenzahl vorgenommen. RDMFT-Zeit 316.5 bis 317.5: Die up- bzw. down Elektronenzahl wurde festgehalten. $V_{1,1}$ und μ_{RDMFT} fluktuieren nicht mehr.

CI-Programm die korrekte Wellenfunktion sehr gut bestimmen können. Wir diskutieren dazu die Theorie etwas ausführlicher. Wir betrachten das Dichtematrixfunktional

$$F_{1WF}^{\hat{T}+\hat{V}^{ext}+\hat{W}}[\{\rho_{\alpha,\beta}\}] = \min_{\Psi} \left(\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}^{ext} + \hat{W} | \Psi \rangle + \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta} (\langle \Psi | \hat{c}_{\alpha}^{\dagger} \hat{c}_{\beta} | \Psi \rangle - \rho_{\beta,\alpha}) - \lambda (\langle \Psi | \Psi \rangle - 1) \right), \quad (4.146)$$

welches sich von $F_{1WF}^{\hat{W}}$ (siehe Gleichung 4.20) nur dadurch unterscheidet, dass wir hier statt des Operators \hat{W} den Operator $\hat{T} + \hat{V}^{ext} + \hat{W}$ eingesetzt haben. Liegt die Grundzustandsdichtematrix $\rho_{\alpha,\beta}$ vor, oder eine sehr gute Näherung davon, dann können wir die Vielteilchenwellenfunktion $|\Psi\rangle$ als eine Superposition von einer fast reinen N-Teilchenwellenfunktion $|\Psi_N\rangle$ und einer reinen N+1-Teilchenwellenfunktion $|\Psi_{N+1}\rangle$ schreiben. Entsprechende Fluktuationen anderer Teilchenzahlkanäle sind zwar eventuell möglich, aber bei der folgenden Betrachtung nicht relevant. Den Grund erläutern wir ausführlicher.

Mit den beiden Gleichungen

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \Psi | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi_N | \Psi_N \rangle + \langle \Psi_{N+1} | \Psi_{N+1} \rangle \\ \rho_{\alpha,\beta} &= \langle \Psi | \hat{c}_{\beta}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi_N | \hat{c}_{\beta}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha} | \Psi_N \rangle + \langle \Psi_{N+1} | \hat{c}_{\beta}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha} | \Psi_{N+1} \rangle \end{aligned} \quad (4.147)$$

erhalten wir nachfolgende Beziehung für 4.146

$$\begin{aligned} F_{1WF}^{\hat{T}+\hat{V}^{ext}+\hat{W}}[\{\rho_{\alpha,\beta}\}] &= \min_{\Psi} \left(\langle \Psi_N | \hat{T} + \hat{V}^{ext} + \hat{W} | \Psi_N \rangle + \langle \Psi_{N+1} | \hat{T} + \hat{V}^{ext} + \hat{W} | \Psi_{N+1} \rangle \right. \\ &\quad + \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta} (\langle \Psi_N | \hat{c}_{\beta}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha} | \Psi_N \rangle + \langle \Psi_{N+1} | \hat{c}_{\beta}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha} | \Psi_{N+1} \rangle - \rho_{\beta,\alpha}) \\ &\quad \left. - \lambda (\langle \Psi_N | \Psi_N \rangle + \langle \Psi_{N+1} | \Psi_{N+1} \rangle - 1) \right), \end{aligned}$$

Die Variation von $F_{1WF}^{\hat{W}}$ nach $\langle \Psi_N |$ bzw. $\langle \Psi_{N+1} |$ verschwindet jeweils im Minimum des Funktional und es ergibt sich

$$\begin{aligned} \underbrace{\frac{\langle \Psi_{N,0} | \hat{T} + \hat{V}^{ext} + \hat{W} | \Psi_{N,0} \rangle}{\langle \Psi_{N,0} | \Psi_{N,0} \rangle}}_{=E_{0,N}} &= \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta} \underbrace{\frac{\langle \Psi_{N,0} | \hat{c}_{\beta}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha} | \Psi_{N,0} \rangle}{\langle \Psi_{N,0} | \Psi_{N,0} \rangle}}_{\rho_{\alpha,\beta}^N} + \lambda \\ \underbrace{\frac{\langle \Psi_{N+1,0} | \hat{T} + \hat{V}^{ext} + \hat{W} | \Psi_{N+1,0} \rangle}{\langle \Psi_{N+1,0} | \Psi_{N+1,0} \rangle}}_{=E_{0,N+1}} &= \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta} \underbrace{\frac{\langle \Psi_{N+1,0} | \hat{c}_{\beta}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha} | \Psi_{N+1,0} \rangle}{\langle \Psi_{N+1,0} | \Psi_{N+1,0} \rangle}}_{\rho_{\alpha,\beta}^{N+1}} + \lambda. \end{aligned} \quad (4.148)$$

Wir subtrahieren nun beide Gleichungen voneinander und erhalten

$$\begin{aligned} E_{0,N+1} - E_{0,N} &= \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta} (\rho_{\alpha,\beta}^{N+1} - \rho_{\alpha,\beta}^N) \\ &= \mu_{RDMFT}. \end{aligned} \quad (4.149)$$

Die Energiedifferenz $E_{0,N+1} - E_{0,N}$ ist eine extrem stabile Größe am Ende der Rechnung, woraus folgt, dass $\sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta} (\rho_{\alpha,\beta}^{N+1} - \rho_{\alpha,\beta}^N)$ und damit auch μ_{RDMFT} mit sehr hoher Genauigkeit bestimmt werden kann. Im exakten Fall ist die Berechnung des chemischen Potentials also überhaupt kein Problem, wenn man die Gleichung 4.149 verwendet.

4.7 RDMFT+CI: Hubbard-Ketten mit Anderson-Modellen

Im Folgenden betrachten wir Hubbard-Ketten, Modellsysteme mit 2, 4 und 6- Gitterplätzen, bei welchen neben der kinetischen Energie nur die “on-site” Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt wird. Diese Systeme sollen bei unterschiedlichen Wechselwirkungen U und unterschiedlicher Anzahl von Teilchen im Rahmen einer Näherung untersucht werden, wobei wir uns auf eine Vielteilchenwellenfunktion im Ensemble beschränken. Zwar lassen sich diese kleinen Modellsysteme im Rahmen unserer Theorie auch exakt beschreiben, dies ist allerdings hier nicht unser Ziel. Wir wollen diese Theorie auf reale Materialien anwenden und dementsprechend sind sinnvolle Approximationen zu finden. Hier wird nun der erste Schritt gemacht und eine lokale Näherung untersucht. Hierbei wird eine Hubbard-Kette mit N Plätzen auf N Anderson Modelle abgebildet. Diese Abbildung wird in 4.7.1 ausführlicher diskutiert. Die erhaltenen Resultate werden mit dem exakten Resultat der Hubbard-Ketten und mit Resultaten, welche wir mittels Molekularfeldnäherung (siehe Kapitel 4.7.2) der Wechselwirkung erhalten, verglichen.

4.7.1 EDMF(R)-Näherung

Sei \hat{W}_R der Operator der Coulomb-Wechselwirkung am Gitterplatz R . Dann lässt sich die Grundzustandsenergie in nachfolgender Form approximieren

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{\rho_{\alpha,\beta} \rightarrow N} \left(\min_{\Psi \rightarrow \rho_{\alpha,\beta}} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \right) \\ &= \min_{\rho_{\alpha,\beta} \rightarrow N} \left(\sum_{\alpha,\beta} t_{\alpha,\beta} \rho_{\beta,\alpha} + \min_{\Psi \rightarrow \rho_{\alpha,\beta}} \langle \Psi | \hat{W} | \Psi \rangle \right) \\ &= \min_{\rho_{\alpha,\beta} \rightarrow N} \left(\sum_{\alpha,\beta} t_{\alpha,\beta} \rho_{\beta,\alpha} + \min_{\Psi \rightarrow \rho_{\alpha,\beta}} \sum_R \langle \Psi | \hat{W}_R | \Psi \rangle \right) \\ &\approx \min_{\rho_{\alpha,\beta} \rightarrow N} \left(\sum_{\alpha,\beta} t_{\alpha,\beta} \rho_{\beta,\alpha} + \sum_R \min_{\Psi_R \rightarrow \rho_{\alpha,\beta}} \langle \Psi_R | \hat{W}_R | \Psi_R \rangle \right). \end{aligned} \quad (4.150)$$

Die Approximation 4.150 wollen wir im Folgenden “exaktes Dichtematrixfunktional am Gitterplatz R ” nennen und dafür das Kürzel EDMF(R) einführen. Sie wird in den folgenden Grenzfällen exakt:

- im nichtwechselwirkenden Grenzfall, d. h. im Fall von $U=0$
- im atomaren Grenzfall, d. h. $\frac{U}{t} \rightarrow \infty$.

Für den ersten Fall ist dies offensichtlich. Ein Argument für den zweiten Fall ist, dass wir bei diesem N voneinander unabhängige Atome beschreiben, wobei jedes Atom mit einem einzigen Anderson-Modell beschrieben wird.

Die Darstellung der Gesamtenergie in Gleichung 4.150 hat eine ähnliche Struktur wie die von LDA+U oder PBE0^r. In beiden Funktionalen wird zu dem Einteilchenterm eine entsprechende lokale Korrektur hinzugefügt und ein “double-counting” Term abgezogen. Der “double-counting” Term ist in der obigen Gleichung noch nicht erkennbar. Addiert man allerdings einen Einteilchenterm und subtrahiert ihn wieder, dann lässt sich diese Form aus 4.150 erhalten. Sei dazu \hat{H}_R^{And} ein Hamilton-Operator eines Anderson-Modells der Form

$$\hat{H}_R^{\text{And}} = \hat{T} + \hat{V}^{\text{ext}} + \hat{W}_R. \quad (4.151)$$

Dann kann man 4.150 auch wie folgt schreiben

$$E_0 \approx \min_{\rho_{\alpha,\beta} \rightarrow N} \left(\sum_{\alpha,\beta} t_{\alpha,\beta} \rho_{\beta,\alpha} + \sum_R \left(\min_{\Psi_R \rightarrow \rho_{\alpha,\beta}} \langle \Psi_R | \hat{H}_R^{\text{And}} | \Psi_R \rangle - \sum_{\alpha,\beta} t_{\alpha,\beta} \rho_{\beta,\alpha} \right) \right). \quad (4.152)$$

4.7.2 Molekularfeldnäherung

Betrachtet man die Identität

$$\hat{A}\hat{B} = (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)(\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) + \hat{A}\langle \hat{B} \rangle + \hat{B}\langle \hat{A} \rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle \quad (4.153)$$

und vernachlässigt bei diesem Ausdruck die Fluktuation um die Mittelwerte, d. h.

$$\hat{A}\hat{B} \approx \hat{A}\langle \hat{B} \rangle + \hat{B}\langle \hat{A} \rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle, \quad (4.154)$$

dann spricht man allgemein von einer Molekularfeldnäherung (MF) [83]. Wendet man diese Approximation auf den Wechselwirkungsterm des Hubbard-Modells an, dann ergibt sich

$$\begin{aligned} U \sum_R \hat{n}_{R\uparrow} \hat{n}_{R\downarrow} &= U \sum_R \left[(\hat{n}_{R\uparrow} - \langle \hat{n}_{R\uparrow} \rangle) (\hat{n}_{R\downarrow} - \langle \hat{n}_{R\downarrow} \rangle) + \hat{n}_{R\uparrow} \langle \hat{n}_{R\downarrow} \rangle \right. \\ &\quad \left. + \hat{n}_{R\downarrow} \langle \hat{n}_{R\uparrow} \rangle - \langle \hat{n}_{R\uparrow} \rangle \langle \hat{n}_{R\downarrow} \rangle \right] \\ &\approx U \sum_R [\hat{n}_{R\uparrow} \langle \hat{n}_{R\downarrow} \rangle + \hat{n}_{R\downarrow} \langle \hat{n}_{R\uparrow} \rangle - \langle \hat{n}_{R\uparrow} \rangle \langle \hat{n}_{R\downarrow} \rangle]. \end{aligned} \quad (4.155)$$

Bildet man nun den Erwartungswert, dann lässt sich die Wechselwirkungsenergie im Rahmen der Molekularfeldnäherung E_{MF} einfach in der Form

$$E_{MF} = U \sum_R \rho_{R\uparrow, R\uparrow} \rho_{R\downarrow, R\downarrow} \quad (4.156)$$

darstellen.

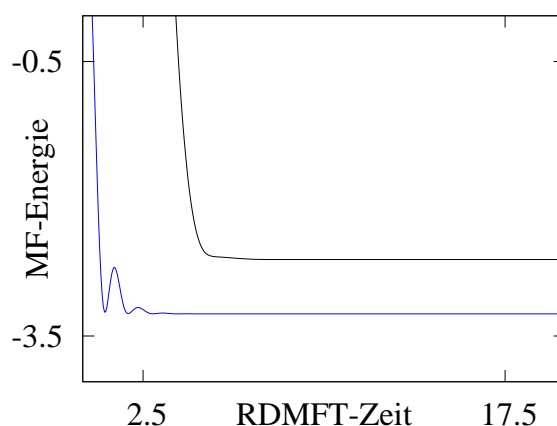


Abbildung 4.17: Unterschiedliche Minima bei der Beschreibung der Hubbard-Kette mit 6 Plätzen mittels Molekularfeldnäherung ($\Delta = 0.05$). Bei den hier gezeigten Rechnungen wurde $U=10$ und $t=-2$ gewählt.

4.7.3 Durchführung der Modellrechnungen und Ergebnisse

Bei der Untersuchung der Hubbard-Ketten (2,4 und 6 Plätze) mittels der EDMF(R)-Näherung wurde zunächst ein großer Zeitschritt mit einer kleinen Masse verwendet. Falls starke Fluktuationen aufgrund der diskutierten Unstetigkeitsstellen auftraten wurde versucht, die Rechnungen mit einer Vergrößerung der Masse bzw. einer Verkleinerung des Zeitschritts zu stabilisieren (siehe dazu auch Abbildung 4.13). Im Fall der Molekularfeldnäherung treten zwar keine Schwierigkeiten aufgrund von Unstetigkeitsstellen auf. Allerdings ist bei der Durchführung der Rechnungen darauf zu achten, dass man wirklich das globale Minimum gefunden hat. Hierzu sei auf Abbildung 4.17 verwiesen. Hierbei wurde eine Hubbard-Kette mit 6 Plätzen bei $U=10$ und $t=-2$ zwei Mal berechnet, wobei jeweils ein unterschiedlicher Startpunkt verwendet wurde. In beiden Fällen konvergiert die Rechnung, allerdings gegen verschiedene Gesamtenergien. Die Besetzungszahlen für jede der beiden Rechnungen sind entweder 0 oder 1. Sie befinden sich jeweils am Rand des zulässigen Definitionsbereichs (Stichwort “pinned states”, vergleiche mit Kapitel 2.2.1).

Gesamtenergie

Wir untersuchen die Gesamtenergie der EDMF(R)-Näherung für die Modellsysteme bei halber Füllung und unterschiedlicher Wechselwirkungsstärke. Um eine zufriedenstellende Beschreibung der Gesamtenergie zu erhalten muss dabei mit zunehmender Wechselwirkung die Doppelbesetzung auf den Gitterplätzen langsam verringert werden. Eine vergleichbares Problem ist aus der Quantenchemie bekannt, nämlich “Dissoziation”. Darauf wurde bei der Diskussion des Hubbard-Dimers in Kapitel 2.5.2 schon ausführlicher eingegangen.

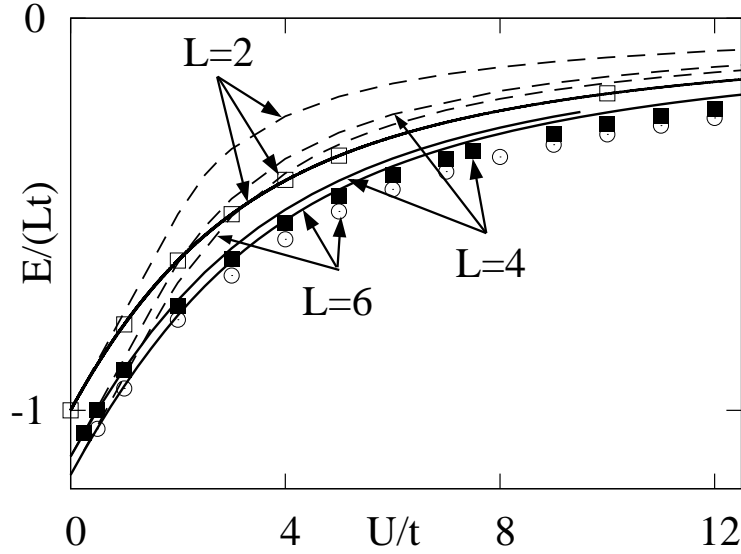


Abbildung 4.18: Studie von Hubbard-Ketten mit der EDMF(R)-Näherung 4.150 und der Molekularfeld-Approximation bei halber Füllung. Obere Kurve: Grundzustandsenergie des Hubbard-Dimers ($L=2$) mittels EDMF(R)-Näherung im Vergleich mit dem exakten Resultat (schwarze, durchgezogene Linie) und der MF-Approximation (schwarze, gestrichelte Linie). Entsprechende Kurven für das 4-Platzsystem ($L=4$) bzw. das 6-Platzsystem ($L=6$). Bei allen Rechnungen wurde $t = -2$ verwendet.

Aus Abbildung 4.18 erkennen wir, dass die Gesamtenergie bei verwendeter EDMF(R)-Näherung für den Hubbard-Dimer exakt ist und bei den Systemen mit 4 bzw. 6 Plätzen unterhalb der Energie des Grundzustandes liegt. Dies steht im Gegensatz zu dem Ergebnis mittels Molekularfeldnäherung (MF), welches immer oberhalb der korrekten Grundzustandsenergie zu finden ist. Dieses Resultat lässt sich dadurch verstehen, dass die Anzahl der Freiheitsgrade von $\sum_R \min_{\Psi_R \rightarrow \rho_{\alpha,\beta}} \langle \Psi_R | \hat{W}_R | \Psi_R \rangle$ größer ist als die von $\sum_R \langle \Psi | \hat{W}_R | \Psi \rangle$. Es gilt also die Abschätzung

$$\min_{\Psi \rightarrow \rho_{\alpha,\beta}} \sum_R \langle \Psi | \hat{W}_R | \Psi \rangle \geq \sum_R \min_{\Psi_R \rightarrow \rho_{\alpha,\beta}} \langle \Psi_R | \hat{W}_R | \Psi_R \rangle \quad (4.157)$$

und dementsprechend ist $E_{EDMF(R)} \leq E_0$.

Die Gesamtenergie E_{MF} im Rahmen der MF-Approximation verhält sich im Bereich von $0 \leq U/t \leq K$ (K ist eine von der Größe des Systems abhängige Konstante, $K \approx 2$) linear, dann sprunghaft nichtlinear. Eine genauere Analyse zeigt, dass hier ein magnetischer Phasenübergang von einer paramagnetischen zu einer antiferromagnetischen Lösung vorliegt. Ein solcher Übergang ist ein Artefakt der MF-Approximation und tritt sowohl bei der korrekten Lösung als auch im Rahmen unserer EDMF(R)-Näherung nicht auf.

Hierzu sei noch folgendes angemerkt: In Textbüchern wie beispielsweise in [101] wird

davon gesprochen, dass die Molekularfeldnäherung eine ferromagnetische Lösung liefert. Es wird hier allerdings ein unendlich ausgedehntes System diskutiert, bei welchem jeder Gitterplatz gleich behandelt wird, d. h. die energetisch günstigere Lösung mit antiferromagnetischer Ordnung kann so nicht festgestellt werden.

Die Gesamtenergie der Hubbard-Ketten wurde auch bei unterschiedlicher Füllung untersucht. Dadurch lässt sich eine Aussage über die Bandlücke treffen, da sich diese aus der Diskontinuität des chemischen Potentials ergibt (siehe Gleichung 2.8 in Kapitel 2.2.1), welches sich wiederum aus der Ableitung der Gesamtenergie nach der Teilchenzahl ermitteln lässt (Gleichung 2.7).

Betrachtet man die Gesamtenergie in Abhängigkeit von der Teilchenzahl, dann zeigen die Rechnungen (siehe Abbildung 4.19), dass das exakte Resultat für kleine und sehr große U -Werte ($U/t = 0.5$ bzw. $U/t = 90$) sehr gut mittels 4.150 approximiert werden kann. Dies gilt für alle Füllungen des Systems. Dies war zu erwarten, da die EDMF(R)-Näherung im Falle von $U = 0$ bzw. im Falle $U \rightarrow \infty$ exakt wird. Betrachtet man die Kurven allerdings im Detail, dann erkennt man, dass hier kleine Abweichungen von dem exakten, linearen Verhalten zwischen zwei ganzen Teilchenzahlen auftreten, die Kurve “hängt durch”. Für eine mittlere Wechselwirkungsstärke ($U/t = 3$) bildet sich dieses nichtlineare Verhalten sehr deutlich sichtbar aus. Die Kurven des chemischen Potentials (Abbildung 4.20) bestätigen dies, die Diskontinuitäten werden ähnlich wie bei den Rechnungen mit typischen RDMFT-Funktionalen ausgeschmiert [80].

Wellenfunktionen und Magnetismus

Wir untersuchen die gefundenen Vielteilchenwellenfunktionen auf den jeweiligen Anderson-Modellen Ψ_R , welche bei auskonvergierter RDMFT-CI Rechnung vorliegen und vergleichen diese mit der entsprechenden Grundzustandswellenfunktion der Hubbard-Kette. Hierbei beschäftigen wir uns mit der Frage, ob diese reine N -Teilchenwellenfunktionen sind, wenn wir nur eine Wellenfunktion des Ensembles betrachten. Eine weitere wichtige Fragestellung ist, ob diese Singulets sind oder nicht.

Für diese Studie beschränken wir uns auf die Hubbard-Kette mit 4 Plätzen bei halber Füllung mit festem Parameter $t=-2$. U wurde von kleinen bis zu sehr großen Werten variiert. Als Anmerkung zur Durchführung der Rechnungen sei gesagt, dass der Reibungsparameter der CI-Rechnung für große U -Werte klein gewählt werden sollte, da nur kleine Energieunterschiede vorliegen.

Die Vielteilchenwellenfunktionen auf den jeweiligen Anderson Modellen unterscheiden sich voneinander, obwohl sie natürlich die gleiche Dichtematrix haben. Dies ist einsichtig, da das jeweilige Anderson Modell versucht, eine Doppelbesetzung am Gitterplatz mit der Wechselwirkung zu vermeiden, wenn dies mit der Dichtematrix vereinbar ist. Beispielsweise ist ein großer Beitrag der Slaterdeterminante $|11110000\rangle$ auf den Plätzen $R=3$ und $R=4$ energetisch vorteilhaft, da hier keine Doppelbesetzung vorliegt, während sie sich auf den ersten beiden Plätzen hingegen als unvorteilhaft erweist.

Die gefundenen Wellenfunktionen Ψ_R für die Kette mit 4 Plätzen sind reine N -Teilchenwellenfunktionen für jedes Anderson-Modell. Die Erwartungswerte mit den Operatoren \hat{S}^2 und \hat{S}_z (für die Definition der Spinoperatoren \hat{S} bzw. \hat{S}_z verweisen wir auf

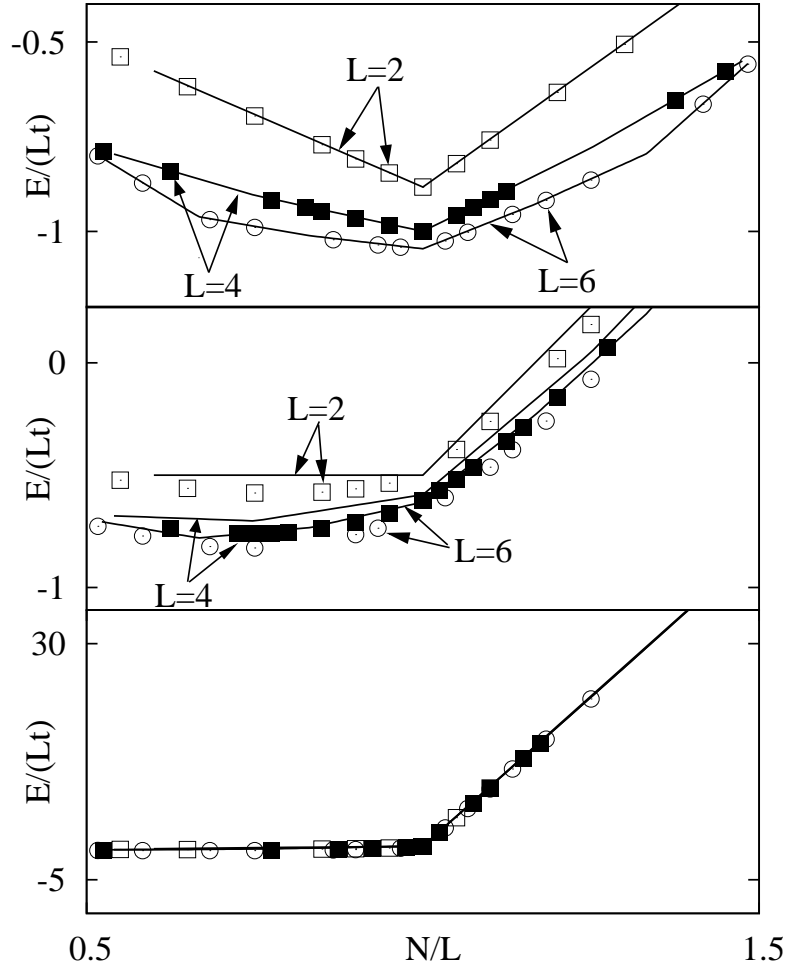


Abbildung 4.19: Gesamtenergie der 2-,4- und 6-Platz Hubbard-Kette in Abhängigkeit der Teilchenzahl. Im Falle von kleinen und sehr großen Wechselwirkungsstärken U/t (oberes Bild $U/t = 0.5$, unteres Bild $U/t = 90$) stimmt das errechnete Resultat bei praktisch jeder Füllung sehr gut mit dem exakten Resultat überein. Im Falle von $U/t = 3$ (mittleres Bild) hängt die Kurve hingegen deutlich durch.

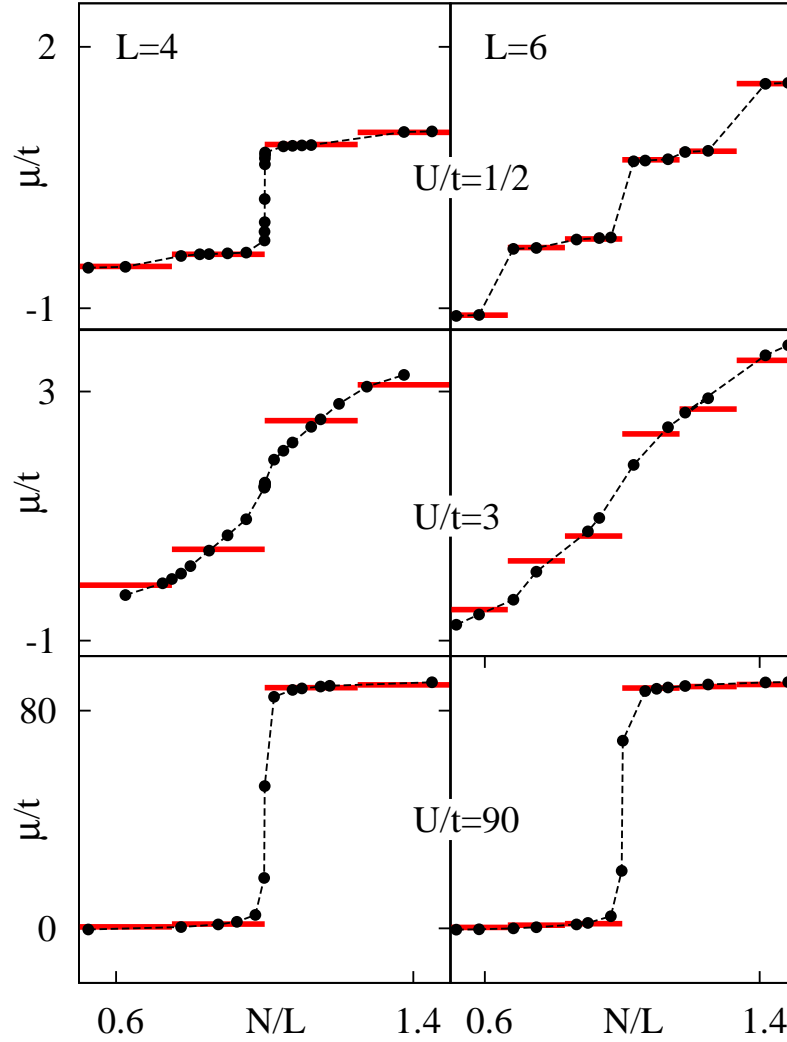


Abbildung 4.20: Chemisches Potential der 4- (links) und 6-Platz (rechts) Hubbard-Kette in Abhängigkeit der Teilchenzahl N/L bei unterschiedlichen Werten von U/t . Das chemische Potential wird für alle Wechselwirkungsstärken ausgeschmiert

den Anhang B.2) verschwinden d. h. es liegen Singulets vor.⁵ Angemerkt sei, dass für große Wechselwirkungsstärken eine Vielzahl von (quasi-) entarteten Zuständen beobachtet wurden, wobei diese Zustände nicht unbedingt reine N-Teilchenwellenfunktionen sein müssen. Das CI-Programm kann die geringen energetischen Unterschiede dann nicht mehr auflösen. Um dies noch etwas deutlicher zu machen konstruieren wir als Beispiel für den Dimer im Grenzfall $U \rightarrow \infty$ zwei Zustände, welche mit der EDMF(R) Näherung für die jeweiligen Anderson- Modelle gefunden werden könnten. Dies sind keine reinen N-Teilchenwellenfunktionen, haben aber die Grundzustandsdichtematrix und sind energetisch zu dem Grundzustand mit zwei Teilchen äquivalent. Wir gehen darauf im Folgenden etwas ausführlicher ein.

Die Grundzustandsdichtematrix nimmt im Grenzfall $U \rightarrow \infty$ die Gestalt

$$\rho_{\alpha,\beta} = 0.5 \delta_{\alpha,\beta} \quad (4.158)$$

an. Die beiden Zustände $|\Psi_{R=1}\rangle$ und $|\Psi_{R=2}\rangle$

$$|\Psi_{R=1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1000\rangle + |0111\rangle) \quad (4.159)$$

$$|\Psi_{R=2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1110\rangle + |0001\rangle) \quad (4.160)$$

sind normiert und genügen der Dichtematrix 4.158. Findet man $|\Psi_{R=1}\rangle$ auf dem Anderson Modell eins und $|\Psi_{R=2}\rangle$ auf dem Anderson Modell zwei, dann sehen wir direkt, dass die Wechselwirkungsenergie jeweils verschwindet, weil die Doppelbesetzung der beiden obigen Wellenfunktionen jeweils auf dem Platz ist, wo keine Wechselwirkung vorliegt. Ergänzend sei bemerkt, dass man die Zustände 4.159 bzw. 4.160 mit der in Kapitel 4.6.3 angegebenen Strategie leicht unterdrücken kann.

Wir untersuchen nun die Eigenschaften der Wellenfunktionen Ψ_R mit der Spin-Spin Korrelationsfunktion

$$S_{R',R''}^R := \langle \Psi_R | \hat{S}_{R'} \hat{S}_{R''} | \Psi_R \rangle. \quad (4.161)$$

Bei exakt vorliegender Grundzustandswellenfunktion der Hubbard Kette findet man eine antiferromagnetische Ordnung, wobei die entsprechenden Matrixelemente $S_{R',R''}^R$, umso größer sind, je größer die Wechselwirkung U ist. Hierzu ist anzumerken, dass der Zustand $\hat{S}_{R,\alpha}|\Phi\rangle$ verschwindet, wenn $|\Phi\rangle$ eine Slaterdeterminante ist, welche eine Doppelbesetzung aufweist. Die mit CI gefundenen Wellenfunktionen Ψ_R weisen ebenfalls antiferromagnetische Ordnung auf, welche mit der Größe des U -Parameters skaliert (siehe Bild 4.21).

In Abbildung 4.22 vergleichen wir nun die wichtigsten Slaterdeterminanten der Grundzustandswellenfunktion des 4-Platz-Systems und der Wellenfunktionen auf dem Randplatz links und dem inneren Platz links für $U=2$ und $U=16$. Für $U=2$ erkennen wir nur kleine Unterschiede für den Beitrag der jeweiligen Slaterdeterminanten. Die Phasen

⁵Es gibt kleine Abweichungen, welche vermutlich darauf zurückzuführen sind, dass die Rechnungen aufgrund der Instabilitäten wegen der Unstetigkeitsstellen des Potentials sehr gut, aber nicht völlig auskonvergiert werden können.

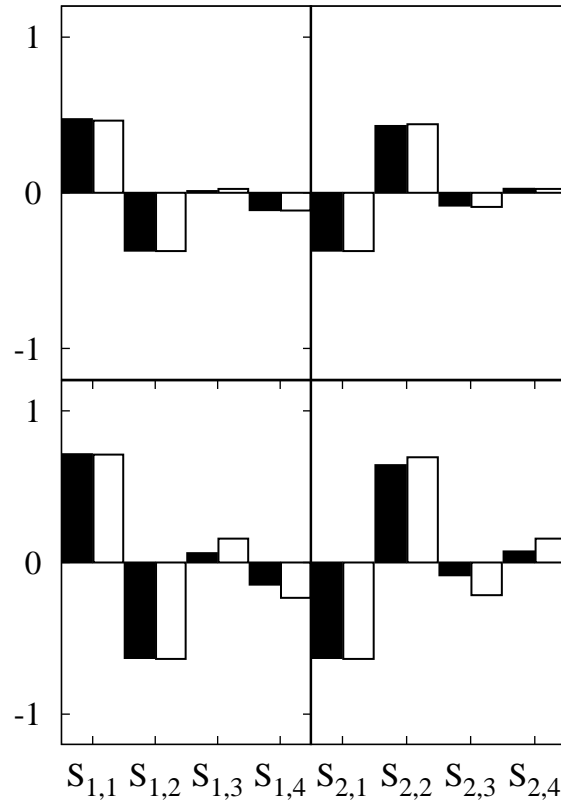


Abbildung 4.21: Die Matricelemente $S_{R',R''}^R$ (Gleichung 4.161) für die Hubbard-Kette mit vier Plätzen bei $U=2$ (beide Figuren oben) und $U=16$ (untere Figuren). t ist -2 . Es liegt antiferromagnetische Ordnung vor.

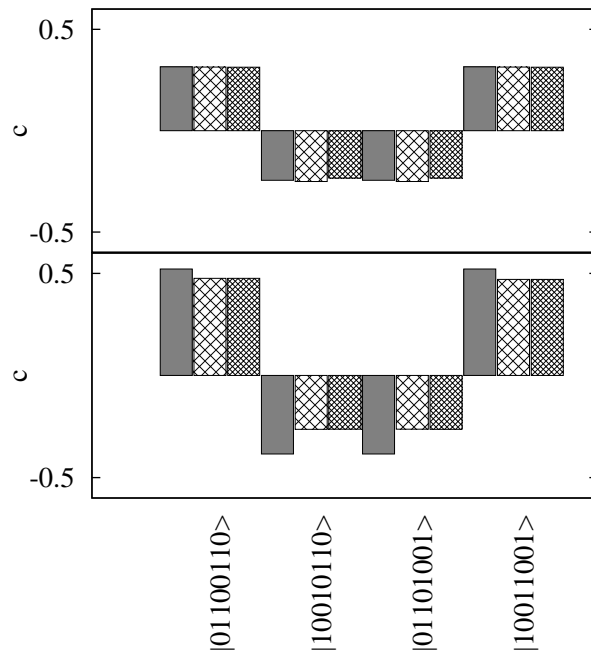
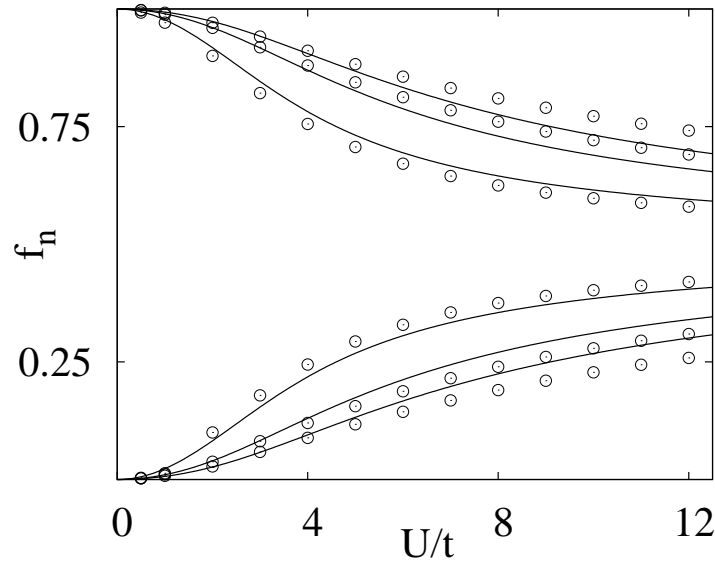


Abbildung 4.22: Die wichtigsten Slaterdeterminanten der Hubbard-Kette mit vier Plätzen für $U=2$ (oben) und $U=16$ (unten) bei $t=-2$. Das exakte Resultat ist zum Vergleich aufgetragen. Balken links: exakte Lösung. Balken Mitte: Randplatz links. Balken rechts: Innerer Platz links.



Abbildungung 4.23: Eigenwerte der Hubbard-Kette mit 6-Plätzen in Abhängigkeit von U/t im Vergleich mit dem exakten Resultat (durchgezogene Linie). Die Eigenwerte sind bei vorliegender Wechselwirkung von 0 bzw. 1 verschieden.

der wichtigsten Slaterdeterminanten werden korrekt beschrieben. Für $U=16$ erhalten wir ebenfalls die korrekten Phasen der Slaterdeterminanten, der jeweilige Beitrag weist allerdings größere Abweichungen im Vergleich zum exakten Resultat auf.

Eigenwerte und natürliche Orbitale

In Kapitel 2.5.1 haben wir bereits darauf hingewiesen, dass eindimensionale Systeme von wechselwirkenden Elektronen sogenannte Luttinger-Flüssigkeiten [105] sind. Betrachtet man die Besetzungszahlen in Abhängigkeit von k , dann unterscheidet sich die Luttinger-Flüssigkeit nur durch die nicht vorhandene Diskontinuität an der Fermikante von einer Fermiflüssigkeit. Die Besetzungszahlen sind jeweils nichtganzzahlig, außer für den Fall verschwindender Wechselwirkung.

Betrachten wir nun die Eigenwerte der Dichtematrix für unterschiedliche Werte von U/t , dann finden wir das typische Verhalten der Luttinger- bzw. Fermiflüssigkeit für unsere Rechnungen mit der EDMF(R)-Näherung für die Hubbard-Ketten wieder (siehe hierzu Abbildung 4.23). Die Besetzungszahlen sind im nichtwechselwirkenden Grenzfall exakt 0 oder 1 und mit steigender Wechselwirkung werden unbesetzte Zustände teilweise besetzt und vorher vollständig besetzte Zustände nun nur noch teilweise besetzt. Im Grenzfall $U \rightarrow \infty$ liegt jeweils Halbbesetzung vor.

Im Gegensatz zu der EDMF(R)-Näherung finden wir für die MF-Beschreibung generell

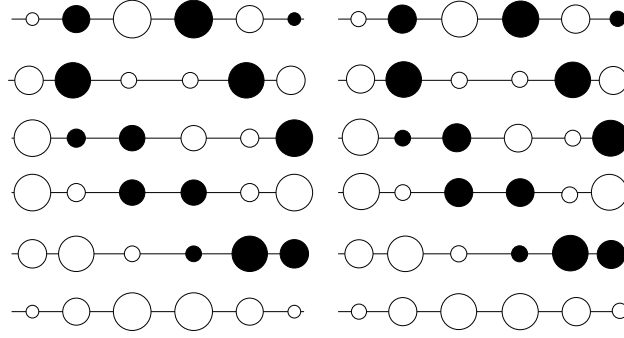


Abbildung 4.24: Natürliche Orbitale des 6-Platzsystems. Der Radius von jedem Kreis ist dabei proportional zum dem Beitrag des natürlichen Orbitals auf dem jeweiligen Gitterplatz. Die unterschiedlichen Vorzeichen sind mit schwarz bzw. weiß kenntlich gemacht. Die natürlichen Orbitale bei $U=0$ sind links dargestellt, rechts die bei $U=16$. Die Orbitale verändern ihre Gestalt nur geringfügig mit steigender Wechselwirkung. Deutlicher ändern sich hingegen deren Besetzungszahlen.

ganzzahlige Eigenwerte für die Grundzustandsdichtematrix, falls die Anzahl der Elektronen ganzzahlig ist. Diese Aussage gilt für jede Größe des U -Parameters. Für eine nichtganzzahlige Elektronenanzahl sind $N_\varphi - 1$ der insgesamt N_φ Eigenwerte der Dichtematrix 0 oder 1, einer nimmt eine entsprechende nichtganzzahlige Besetzung an, so dass die Teilchenzahl des Systems korrekt wird. Im paramagnetischen Fall, d. h. für alle $0 \leq U/t \approx K$ ist die Grundzustandsdichtematrix mit der des nichtwechselwirkenden Systems immer identisch.

In Abbildung 4.24 sind die natürlichen Orbitale der Dichtematrix für $U/t = 0$ und $U/t = 8$ dargestellt, welche wir mittels der EDMF(R)-Näherung gefunden haben. Bemerkenswert ist, dass sich diese trotz recht großer Wechselwirkung von $U/t = 8$ nur wenig von dem nichtwechselwirkenden Grenzfall unterscheiden. Die Besetzungszahlen ändern sich jedoch deutlich.

Doppelbesetzung

Im Falle der Hubbard-Ketten sind auf jedem Gitterplatz nur die vier Konfigurationen leerer Platz, einfach besetzter Platz mit Spin up oder Spin down bzw. Doppelbesetzung möglich. Bei halber Füllung beträgt die durchschnittliche Besetzung eines Gitterplatzes genau 1. Die Doppelbesetzung an Gitterplatz R , welche man mittels des Operators $\hat{D}_R := \hat{n}_{R\uparrow}\hat{n}_{R\downarrow}$ errechnen kann, ist eine Größe für die Stärke der Ladungsfluktuationen innerhalb des Systems und ist ein exemplarisches Beispiel für eine statische Größe, welche wir mit Hilfe der Wellenfunktion errechnen können. Im nichtwechselwirkenden Grenzfall ist jede der oben erwähnten vier Konfigurationen im Falle von halber Füllung

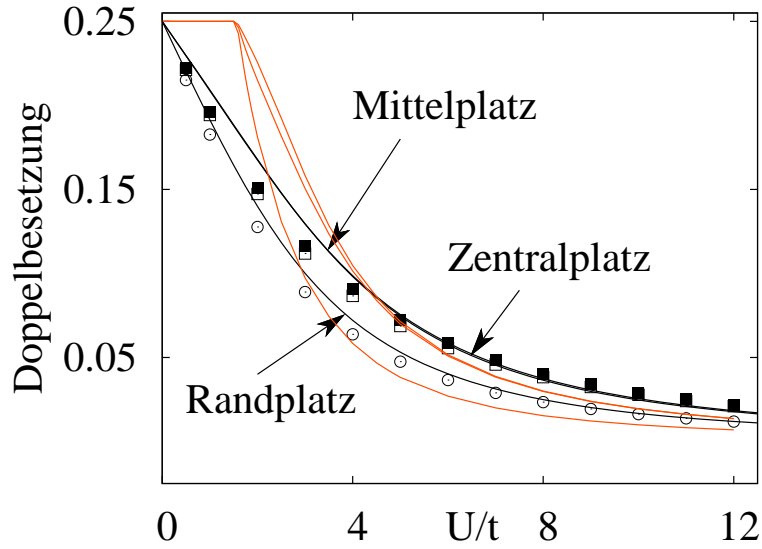


Abbildung 4.25: Doppelbesetzung des 6-Platz-Systems in Abhängigkeit von U/t . Die Kurvencharakteristik wird von der Approximation 4.150 (Kreise bzw. Kästchen) korrekt wiedergegeben, ebenso die Randeffekte. In Rot ist des Resultat der MF-Näherung zum Vergleich zu sehen.

gleichwahrscheinlich, d. h. für $U=0$ nimmt die Doppelbesetzung den Wert 0.25 an. Für $U \rightarrow \infty$ muss die Doppelbesetzung hingegen für jedes R verschwinden. Wir untersuchen nun die Doppelbesetzung im Rahmen der EDMF(R)- und der MF-Näherung und vergleichen sie mit dem exakten Resultat.

Zur Bestimmung der Doppelbesetzung an Gitterplatz R wird bei der EDMF(R)-Näherung einfach der Erwartungswert der vorliegenden Wellenfunktion $|\Psi_R\rangle$ mit dem Operator \hat{D}_R gebildet. Bei der Molekularfeldapproximation muss hingegen noch vorher eine Vielteilchenwellenfunktion berechnet werden. Da bei halber Füllung genau die Hälfte der Eigenwerte exakt 1 ist, die andere Hälfte 0, wird das System genau durch die einzelne Slaterdeterminante $\hat{c}_1^\dagger \dots \hat{c}_{N_x/2}^\dagger |0\rangle$ beschrieben. Wendet man nun die Transformationsvorschrift $\hat{c}_\alpha^\dagger \rightarrow \sum_{\beta=1}^{N_x} U_{\beta,\alpha} \hat{c}_\beta^\dagger$ (zur Definition der Matrix $U_{\beta,\alpha}$ siehe Gleichung 4.37) auf diese Determinanten an, dann kann so eine Vielteilchenwellenfunktion der MF-Approximation angegeben werden.

Abbildung 4.25 zeigt die Doppelbesetzung in Abhängigkeit von U/t , sowohl für die EDMF(R) als auch für die MF-Näherung. Ersichtlich ist, dass die Doppelbesetzung auf allen Gitterplätzen durch die EDMF(R)-Näherung qualitativ korrekt wiedergegeben wird, ebenfalls die Tatsache, dass sich diese am Randplatz etwas anders verhält als auf den jeweiligen inneren Plätzen. Sie wird für kleine U/t -Werte leicht unterschätzt und nähert sich für größere U/t -Werte dem korrekten Ergebnis an.

Im Falle der MF-Näherung liegt für die paramagnetische Lösung ($0 \leq U/t \approx K$ wobei $K \approx 2$) hingegen immer die gleiche Doppelbesetzung von 0.25 vor. Dies ist eine direkte Folgerung aus der Tatsache, dass sich die Dichtematrix für diesen Fall nicht von der Dichtematrix des nichtwechselwirkenden Systems unterscheidet. Da sich die Wellenfunktion $|\Psi_{MF}\rangle$ direkt aus der Dichtematrix ergibt, liegt im paramagnetischen Fall immer die gleiche Wellenfunktion, nämlich die Wellenfunktion des nichtwechselwirkenden Systems, vor. Im antiferromagnetischen Fall erhält man eine zufriedenstellende Beschreibung der Doppelbesetzung, insbesondere für große Wechselwirkungssärken. Im Vergleich zur EDMF(R)-Näherung weicht sie allerdings auch hier stärker vom exakten Resultat ab.

4.8 Erkenntnisse zu Spektraleigenschaften

Bisher wurden im Rahmen dieser Arbeit Grundzustandseigenschaften untersucht. Die Frage ist, ob man mit der hier vorgestellten Methode auch Informationen über das angeregte Spektrum erhalten kann oder nicht. Mit dieser Frage wurde sich im Verlauf dieser Arbeit etwas ausführlicher beschäftigt. Prinzipielle Idee ist, die Grundzustandswellenfunktion zu nutzen um die Greensfunktion und damit das Spektrum zu erhalten. Hierzu wird die Greensfunktion mit der Kettenbruchmethode berechnet, welche wir in Kapitel 2.3.2 bereits vorgestellt haben. Diese Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit aufprogrammiert und auf die Erkenntnisse daraus soll im Folgenden etwas näher eingegangen werden.

Als Vorbetrachtung sei gesagt, dass im Falle exakter Rechnung keine Schwierigkeiten auftreten das korrekte Anregungsspektrum im Rahmen dieser Theorie zu produzieren. Der Grund ist, dass der Hamilton-Operator bekannt ist, in unserem Fall hier der Hamilton-Operator der Hubbard-Kette, und des weiteren die Grundzustandswellenfunktion und auch die Grundzustandsenergie E_0 sehr genau bestimmt werden kann, selbst dann wenn Unstetigkeiten vorliegen. Schwierigkeiten treten aber bei einer Approximation des exakten Dichtematrixfunktional auf, weil dann die Definition eines Hamilton-Operators auf dem jeweiligen Anderson-Modell notwendig wird um die Green'sche Funktion damit zu berechnen. Um sinnvolle Spektraleigenschaften zu erhalten muss dazu die Wechselwirkung auf den anderen Gitterplätzen "effektiv" berücksichtigt werden. Hierzu ist zu sagen, dass vermutet wurde, einen solchen Hamilton-Operator mit Hilfe der Lagrange-Multiplikatoren definieren zu können. Um dies besser zu verstehen betrachten wir zunächst den exakten Fall und das durch Gleichung 4.20 definierte Funktional $G_{1WF}^{\hat{W}}$ im Extremum. Mit $\frac{\partial G_{1WF}^{\hat{W}}}{\partial \langle \Psi |} = 0$ können wir eine Gleichung der Form

$$\underbrace{\left(\sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha, \beta} \hat{c}_{\alpha}^{\dagger} \hat{c}_{\beta} + \hat{W} \right)}_{:= \hat{H}_{1WF}} |\Psi\rangle = \lambda |\Psi\rangle \quad (4.162)$$

angeben, welche die Gestalt einer Schrödingergleichung hat. Hier haben wir einen Hamilton-Operator \hat{H}_{1WF} definiert, welchen wir im folgenden Kapitel 4.8.1 noch ausführlicher dis-

kutieren werden.

Im Falle der EDMF(R)-Näherung (Gleichung 4.150) können wir eine zu 4.162 entsprechende Beziehung für jedes Anderson-Modell ableiten, welche wir in der Form

$$\underbrace{\left(\sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta}^R \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta + \hat{W}_R\right)}_{:=\hat{H}_R} |\Psi_R\rangle = \lambda^R |\Psi_R\rangle \quad (4.163)$$

schreiben.

Die Hoffnung war nun, dass man mit \hat{H}_R einen Hamilton-Operator definiert hat, welchen man nutzen kann um mit $|\Psi_R\rangle$, λ^R und der Kettenbruchmethode Spektraleigenschaften berechnen zu können, welche sinnvolle Approximationen zu dem Spektrum der Hubbard-Kette liefern. Es sei betont, dass dies nur eine “Analogiebetrachtung” ist. Wir werden darauf im folgenden Abschnitt näher eingehen.

4.8.1 Der Zusammenhang zwischen $V_{\alpha,\beta}$ und $t_{\alpha,\beta}$

Im Folgenden diskutieren wir den Zusammenhang zwischen $t_{\alpha,\beta}$ (siehe Gleichung 2.26 aus 2.3) und den Lagrange-Multiplikatoren $V_{\alpha,\beta}$ zunächst bei exakter Rechnung und anschließend für den Fall bei EDMF(R)- Näherung (Gleichung 4.150). Dieser Zusammenhang liefert eine Aussage über die Gestalt der in den Gleichungen 4.162 und 4.163 definierten Operatoren \hat{H}_{1WF} bzw. \hat{H}_R . Hierzu betrachten wir ein Funktional H der Form

$$H[\{\rho_{\alpha,\beta}\}] = \sum_{\alpha,\beta} t_{\alpha,\beta} \rho_{\beta,\alpha} + F^{\hat{W}}[\{\rho_{\alpha,\beta}\}] - \mu_{RDMFT} \left(\sum_{\alpha} \rho_{\alpha,\alpha} - N\right). \quad (4.164)$$

$F^{\hat{W}}[\{\rho_{\alpha,\beta}\}]$ ist hierbei das exakte Dichtematrixfunktional (Gleichung 4.8), N die Teilchenzahl und μ_{RDMFT} ein Lagrange-Multiplikator.

Wir nehmen nun an, dass die Ableitung von $H[\{\rho_{\alpha,\beta}\}]$ nach $\rho_{\alpha,\beta}$ existiert. Hierzu sei gesagt, dass man mit dieser einfachen Annahme die Gestalt der Lagrange-Multiplikatoren im Extremum sehr einfach verstehen kann wie wir dann auch noch mittels des Programms nachweisen werden, allerdings ist diese Annahme aufgrund der gefundenen Unstetigkeitsstellen des exakten Dichtematrixfunktionals $F^{\hat{W}}[\{\rho_{\alpha,\beta}\}]$ durchaus nicht unproblematisch. In einem solchen Fall erhalten wir mit dem CI-Code natürlich auch Lagrange-Multiplikatoren, allerdings sind diese nicht eindeutig definiert bzw. mehrdeutig.

Falls die Ableitung existiert, dann lässt sich für ein Extremum folgende Aussage direkt angeben

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial H}{\partial \rho_{\alpha,\beta}} \Big|_{\rho_{\alpha,\beta}^0} \\ &= t_{\beta,\alpha} - V_{\beta,\alpha} - \mu_{RDMFT} \delta_{\alpha,\beta} \\ &\Rightarrow V_{\alpha,\beta} = t_{\alpha,\beta} + \mu_{RDMFT} \delta_{\alpha,\beta}. \end{aligned} \quad (4.165)$$

Hierbei ist $\rho_{\alpha,\beta}^0$ die Grundzustandsdichtematrix und $V_{\alpha,\beta}$ sind die gefundenen Lagrange-Multiplikatoren bei dieser Dichtematrix.

Im exakten Fall können wir einen direkten Zusammenhang zwischen den Lagrange-Multiplikatoren und dem Einteilchenterm herstellen, wenn die exakte Grundzustandsdichtematrix vorliegt. Setzen wir 4.165 in die Definition von \hat{H}_{1WF} (Gleichung 4.162) ein, dann ist \hat{H}_{1WF} bis auf den Term der Form $\mu_{RDMFT} \sum_{\alpha} \hat{c}_{\alpha}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha}$ mit dem exakten Hamilton-Operator identisch.

Man kann nun vermuten, dass auch im Fall der EDMF(R)- Näherung ein Zusammenhang zwischen $t_{\beta,\alpha}$ und $V_{\alpha,\beta}^R$ existiert. Für diesen Fall argumentieren wir ähnlich wie im exakten Fall. Hierzu ist ein Funktional \tilde{H} durch

$$\tilde{H}[\{\rho_{\alpha,\beta}\}] = \sum_{\alpha,\beta} t_{\alpha,\beta} \rho_{\beta,\alpha} + \sum_R \tilde{F}^{\hat{W}_R}[\{\rho_{\alpha,\beta}\}] - \mu_{RDMFT} \left(\sum_{\alpha} \rho_{\alpha,\alpha} - N \right) \quad (4.166)$$

erklärt, wobei $\tilde{F}^{\hat{W}_R}$ mit dem exakten Dichtematrixfunktional \tilde{F} (Gleichung 4.8) identisch ist, wenn wir für den Operator der vollen Wechselwirkung \hat{W} nur die Wechselwirkung \hat{W}_R einsetzen. Mit der Definition $\frac{\partial \tilde{F}^{\hat{W}_R}}{\partial \rho_{\alpha,\beta}} := V_{\beta,\alpha}^R$ ergibt sich

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \rho_{\alpha,\beta}} \Big|_{\rho_{\alpha,\beta}^0} \\ &= t_{\beta,\alpha} - \sum_R V_{\beta,\alpha}^R - \mu_{RDMFT} \delta_{\alpha,\beta} \\ &\Rightarrow \sum_R V_{\alpha,\beta}^R = t_{\alpha,\beta} + \mu_{RDMFT} \delta_{\alpha,\beta} \end{aligned} \quad (4.167)$$

Auch hier müssen wir natürlich die Existenz der Ableitung voraussetzen.

In Kapitel 4.8 hatten wir schon erwähnt, dass wir für die Berechnung von Spektraleigenschaften bei EDMF(R) Näherung (Gleichung 4.150) einen Hamilton-Operator für jedes Anderson-Modell definieren müssen. Der durch

$$\hat{H}_R = \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta} \hat{c}_{\alpha}^{\dagger} \hat{c}_{\beta} + \hat{W}_R \quad (4.168)$$

gegebene Hamilton-Operator wurde für die Berechnung der Spektren verwendet, λ^R als E_0 interpretiert (vergleiche hierzu auch Gleichung 4.163). Bei den Rechnungen wurden allerdings zwei Probleme festgestellt. Eines davon ist die Fluktuation der Lagrange-Multiplikatoren (Unstetigkeitsstellen) und die damit verbundene sich ständig verändernde Form des Operators nahe dem Grundzustand. Hierzu ist anzumerken, dass dieses Problem bei dem Hubbard-Dimer am massivsten aufgetreten ist. Das andere Problem ist, dass man einen Teil der Information des Einteilchenspektrums verliert. Hierzu ist zu sagen, dass 4.167 dafür eine Erklärung liefert, da nur die Superposition aller Lagrange-Multiplikatoren aller Anderson-Modelle den vollen Einteilchenterm ergibt. Es sei angemerkt, dass das zweite Problem, also der Verlust eines Teils der Information des Einteilchenspektrums, bestehenbleibt, unabhängig davon ob es gelingt, die Unstetigkeitsstellen zu kontrollieren oder nicht. Es ist daher noch weiterer Forschungsaufwand notwendig, um die Frage zu klären ob mit der vorgestellten Methode im Rahmen der EDMF(R) Näherung Spektraleigenschaften untersucht werden können oder nicht.

4.8.2 $V_{\alpha,\beta}$ bei vorliegender Grundzustandsdichtematrix

Die Gleichungen 4.165 bzw. liefern 4.167 einen einfachen Zusammenhang zwischen $V_{\alpha,\beta}$ bzw. $V_{\alpha,\beta}^R$ und $t_{\alpha,\beta}$ bei vorliegender Grundzustandsdichtematrix. Diese Gleichungen haben wir allerdings unter Annahme der Existenz der Ableitung $\frac{\partial E}{\partial \rho_{\alpha,\beta}}$ abgeleitet und begründet, warum diese Annahme zumindest problematisch ist. Wir führen nun Rechnungen mit dem Programm durch um zu sehen, ob wir diese Gleichungen bestätigen können. Für die Überprüfung von 4.165 und 4.167 gehen wir wie im Folgenden beschrieben vor. Wir beschränken uns auf den Hubbard-Dimer bei halber Füllung und berechnen mit Hilfe exakter Diagonalisierung den Grundzustand $|\Psi_0\rangle$ und dann die Grundzustandsdichtematrix $\rho_{\alpha,\beta}^0 = \langle \Psi_0 | \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha | \Psi_0 \rangle$ für unterschiedliche Werte von U. Dies ist die Grundzustandsdichtematrix, welche wir sowohl im Falle der exakten Rechnung als auch im Falle der EDMF(R)-Approximation finden, da diese für diesen Spezialfall ebenfalls exakt ist. Nun übergeben wir die Grundzustandsdichtematrix an das CI-Programm und führen einmal eine CI-Rechnung mit voller Wechselwirkung \hat{W} bzw. zwei CI-Rechnungen mit $\hat{W}_{R=1}$ und $\hat{W}_{R=2}$ durch und untersuchen die Lagrange-Multiplikatoren im letzten Schritt.

Im exakten Fall erhalten wir für unterschiedliche U-Werte immer das folgende Ergebnis

$$V_{\alpha,\beta} = \begin{cases} t_{\alpha,\beta} & \text{mit } \alpha \neq \beta \\ C(U) & \text{mit } \alpha = \beta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.169)$$

Hierbei ist $C(U)$ eine von dem verwendeten U-Parameter abhängige Konstante. Wir erkennen, dass wir t bis auf eine Konstante auf der Hauptdiagonalen reproduzieren können, welche dann mit μ_{RDMFT} identisch ist, wie durch 4.165 vorhergesagt wurde. Ergänzend sei angemerkt, dass die obige Lösung für den Hubbard Dimer instabil ist. Um dies zu demonstrieren wurde die Grundzustandsdichtematrix $\rho_{\alpha,\beta}^0$ für unterschiedliche U Werte berechnet und dann auf Diagonalform gebracht. Nun wurde eine kleine Zahl auf das Element $D_{1,1}$ addiert und eine gleich große kleine Zahl von $D_{2,2}$ subtrahiert um die Teilchenzahl nicht zu verändern. Die nun erhaltene diagonale Matrix wurde mit

$$\rho = \mathbf{U} \mathbf{D} \mathbf{U}^\dagger \quad (4.170)$$

wieder auf Nichtdiagonalform gebracht. Mit dieser, sich nur wenig von $\rho_{\alpha,\beta}^0$ unterscheidenden Dichtematrix wurden dann CI-Rechnungen durchgeführt. Die so gefundenen Lagrange-Multiplikatoren unterscheiden sich stark von denen bei exakt vorliegender Dichtematrix $\rho_{\alpha,\beta}^0$ was die Unstetigkeitsstelle im Minimum nachweist. Hierbei ist anzumerken, dass der so erhaltene Vielteilchenzustand Ψ nicht mehr ein reiner Zweiteilchenzustand ist. Er besteht aus den Teilchenzahlkanälen eins zwei und drei. Es wurde mit der in 4.6.3 beschriebenen Strategie versucht, diese Teilchenzahlkanäle zu verdrängen, was allerdings nicht möglich war. Vermutlich existiert im Falle einer Vielteilchenwellenfunktion des Ensembles mathematisch hier keine Möglichkeit, die konstruierte Dichtematrix nur mit Zweiteilchenzuständen darzustellen.

Setzen wir statt \hat{W} für die Wechselwirkung $\hat{W}_{R=1}$ bzw. $\hat{W}_{R=2}$ ein, dann ergibt sich

hingegen folgendes Ergebnis

$$V_{\alpha,\beta}^{R=1} = \begin{cases} \frac{t_{\alpha,\beta}}{2} & \text{mit } \alpha \neq \beta \\ C_1(U) & \text{mit } \alpha = \beta \quad R_\alpha = 1 \\ C_2(U) & \text{mit } \alpha = \beta \quad R_\alpha = 2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.171)$$

$$V_{\alpha,\beta}^{R=2} = \begin{cases} \frac{t_{\alpha,\beta}}{2} & \text{mit } \alpha \neq \beta \\ C_2(U) & \text{mit } \alpha = \beta \quad R_\alpha = 1 \\ C_1(U) & \text{mit } \alpha = \beta \quad R_\alpha = 2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} . \quad (4.172)$$

Hierbei gibt R_α an, welcher Gitterplatz vorliegt wenn α einen bestimmten Wert annimmt. $C_1(U)$ bzw. $C_2(U)$ sind zwei Konstanten, welche jeweils von der Größe des U Parameters abhängig sind. Addieren wir $\mathbf{V}^{R=1}$ und $\mathbf{V}^{R=2}$, dann erhalten wir genau \mathbf{V} . Diese Aussage wurde für jedes untersuchte U gefunden, d. h. mittels Superposition der Lagrange-Multiplikatoren kann erneut t bis auf die Konstante errechnet werden (siehe Gleichung 4.167). Angemerkt sei noch, dass die Differenz der beiden Konstanten auf der Hauptdiagonale bei $\mathbf{V}^{R=1}$ bzw. $\mathbf{V}^{R=2}$ genau $U/2$ beträgt, d. h.

$$|C_1(U) - C_2(U)| = \frac{U}{2}. \quad (4.173)$$

Diese Aussage gilt ebenfalls für jedes U.

4.9 Cluster-Approximation

Die Näherung 4.150 lässt sich nur für relativ kleine Systemgrößen umsetzen da die Anzahl der Slaterdeterminanten der Vielteilchenwellenfunktion mit 2^{2N_R} wächst. N_R ist dabei die Anzahl der Gitterplätze. Eine Möglichkeit, um mit diesem Problem umzugehen ist eine Cluster-Approximation, in welcher das CI-System auf eine relativ kleine Anzahl an Gitterplätzen beschränkt wird. Eine solche Näherung wird nun anhand eines eindimensionalen Modellsystems diskutiert. Wir berechnen dafür zunächst die Dichtematrix $\rho_{R\sigma,R'\sigma'}$ des unendlich großen Systems im nichtwechselwirkenden Grenzfall und beschränken $\rho_{R\sigma,R'\sigma'}$ anschließend auf eine gewissen Anzahl nächster Nachbarn.

Für die folgende Diskussion der Dichtematrix wurde [216] als Quelle verwendet. Die dortige Darstellung wurde abgeändert und erweitert.

Wir betrachten einen Satz lokalisierter Einteilchenwellenfunktionen $|\chi_{R\sigma}\rangle$. In deren Basis lässt sich der Hamilton-Operator bei verschwindender Wechselwirkung in der Form

$$\hat{H} = \sum_{R,R'} \sum_{\sigma} t_{R,R'} \hat{c}_{R\sigma}^\dagger \hat{c}_{R'\sigma} \quad (4.174)$$

angeben, wobei $t_{R,R'}$ die Hüpf-Amplitude ist, welche durch 2.26 definiert ist. Sei nun $|\varphi_{k\sigma}\rangle$ ein noch nicht näher definierter Satz von Einteilchenwellenfunktionen mit den

Besetzungszahlen $f_{k\sigma}$. Die Dichtematrix ergibt sich nun durch

$$\begin{aligned}
\rho_{R\sigma, R'\sigma'} &= \sum_{k\sigma''} \langle \varphi_{k,\sigma''} | \chi_{R\sigma} \rangle f_{k\sigma''} \langle \chi_{R'\sigma'} | \varphi_{k\sigma''} \rangle \\
&= \sum_{k\sigma''} \langle \varphi_{k,\sigma''} | \chi_{R\sigma} \rangle f_{k\sigma''} \langle \chi_{R'\sigma'} | \varphi_{k\sigma''} \rangle \frac{\Delta k}{\Delta k} \\
&= \frac{1}{\Delta k} \sum_{k\sigma''} \langle \varphi_{k,\sigma''} | \chi_{R\sigma} \rangle f_{k\sigma''} \langle \chi_{R'\sigma'} | \varphi_{k\sigma''} \rangle \Delta k \\
&\approx \frac{1}{\Delta k} \sum_{\sigma''} \int dk \langle \varphi_{k,\sigma''} | \chi_{R\sigma} \rangle f_{k\sigma''} \langle \chi_{R'\sigma'} | \varphi_{k\sigma''} \rangle,
\end{aligned} \tag{4.175}$$

wobei $\Delta k = \frac{2\pi}{N_R a}$ gilt und a den Abstand der Kerne bezeichnet. Im letzten Schritt haben wir für die Anzahl der Gitterplätze $N_R \rightarrow \infty$ angenommen und die k -Summe in ein Integral übergehen lassen (siehe auch Anhang B.4).

Zur Bestimmung von $\varepsilon_{k\sigma}$ mittels der Eigenwertgleichung $\hat{H}|\varphi_{k\sigma}\rangle = \varepsilon_{k\sigma}|\varphi_{k\sigma}\rangle$ benutzen wir

$$|\varphi_{k\sigma}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_R}} \sum_R e^{ikx_R} |\chi_{R\sigma}\rangle \tag{4.176}$$

als Lösungsansatz. x_R bezeichnet hierbei die Kernposition, welche immer ein ganzzahliges Vielfaches des Abstands a sein soll, d. h. $x_R = Ra$. Setzt man diesen Ansatz in die Schrödingergleichung ein, dann ergibt sich zunächst

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{k\sigma} |\varphi_{k\sigma}\rangle &= \hat{H} |\varphi_{k\sigma}\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{N_R}} \sum_{R,R'} \sum_{\sigma} t_{R,R'} \hat{c}_{R\sigma}^\dagger \hat{c}_{R'\sigma} \sum_{R''} e^{ikx_{R''}} |\chi_{R''\sigma''}\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{N_R}} \sum_{R,R'} e^{ikx_{R'}} t_{R,R'} |\chi_{R\sigma}\rangle.
\end{aligned} \tag{4.177}$$

Multipliziert man von links mit $\langle \chi_{R''\sigma''} |$, dann erhalten wir mit $\langle \chi_{R''\sigma''} | \chi_{R\sigma} \rangle = \delta_{R,R''} \delta_{\sigma,\sigma''}$ und 4.176

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{k\sigma} \langle \chi_{R''\sigma''} | \varphi_{k\sigma} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_R}} \sum_{R,R'} e^{ikx_{R'}} t_{R,R'} \langle \chi_{R''\sigma''} | \chi_{R\sigma} \rangle \\
\varepsilon_{k\sigma} \frac{1}{\sqrt{N_R}} \sum_R e^{ikx_R} \langle \chi_{R''\sigma''} | \chi_{R\sigma} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_R}} \sum_{R,R'} e^{ikx_{R'}} t_{R,R'} \delta_{R,R''} \delta_{\sigma,\sigma''} \\
\delta_{\sigma,\sigma''} \varepsilon_{k\sigma} e^{ikx_{R''}} &= \delta_{\sigma,\sigma''} \sum_{R'} e^{ikx_{R'}} t_{R',R''}.
\end{aligned} \tag{4.178}$$

Ist nun $\sigma = \sigma''$ (anderenfalls gilt die Identität $0 = 0$), dann folgt

$$\varepsilon_{k\sigma} = \sum_{R'} e^{ik(x_{R'} - x_{R''})} t_{R',R''}. \tag{4.179}$$

Wir diskutieren nun den Fall $R'' = 0$ und beschränken die $t_{R,R'}$ auf “on-site” Terme und Beiträge nächster Nachbarn d. h.,

$$t_{R,R'} := \begin{cases} t_0 & \text{falls } R = R' \\ t_1 & \text{falls } |R - R'| = 1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} .$$

Aus 4.179 erhält man dann die Beziehung

$$\varepsilon_{k\sigma} = t_0 + 2t_1 \cos(ka).$$

Angemerkt sei, dass eine Berücksichtigung der Beiträge von $t_{R,R'}$ mit $|R - R'| = 2$, also Beiträge übernächster Nachbarn, dann zu einem weiteren Kosinusterm mit doppelter Frequenz, also $\varepsilon_{k\sigma} = t_0 + 2t_1 \cos(ka) + 2t_2 \cos(2ka)$ führen würde. Für Details sei auf die hier verwendete Quelle [216] verwiesen.

Durch Einsetzen von Gleichung 4.176 in 4.175 berechnen wir nun die Dichtematrix. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \rho_{R\sigma,R'\sigma'} &= \frac{N_R a}{2\pi} \sum_{\sigma''} \int dk \frac{1}{N_R} \sum_{R''} \sum_{R'''} e^{ik(x_{R''} - x_{R'''})} \langle \chi_{R'''\sigma''} | \chi_{R\sigma} \rangle f_{k\sigma''} \langle \chi_{R'\sigma'} | \chi_{R''\sigma''} \rangle \\ &= \frac{a}{2\pi} \int dk \sum_{\sigma''} e^{ik(x_{R'} - x_R)} f_{k\sigma''} \delta_{\sigma'',\sigma} \delta_{\sigma',\sigma''} \\ &= \frac{a}{2\pi} \int dk e^{ik(x_{R'} - x_R)} f_{k\sigma} \delta_{\sigma,\sigma'} . \end{aligned} \tag{4.180}$$

Wir diskutieren nun die Gestalt der Dichtematrix im Falle verschwindender Wechselwirkung. Hier sind die Besetzungszahlen $f_{k\sigma}$ genau 0 oder 1 und das entsprechende Integral über die Brillouin-Zone kann leicht ausgewertet werden. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \rho_{R\sigma,R'\sigma'} &= \frac{a}{2\pi} \delta_{\sigma,\sigma'} \int_{-k_F}^{k_F} dk e^{ik(x_{R'} - x_R)} \\ &= \frac{a}{2\pi} \delta_{\sigma,\sigma'} \frac{1}{ia(R' - R)} e^{ik(x_{R'} - x_R)} \Big|_{-k_F}^{k_F} \\ &= \frac{1}{\pi(R' - R)} \delta_{\sigma,\sigma'} \sin(ak_F(R' - R)) . \end{aligned} \tag{4.181}$$

Wir wollen uns nun auf den Fall halber Füllung beschränken. Für diesen Spezialfall ist $k_F = \frac{\pi}{2a}$ und dementsprechend sind die einzelnen Beiträge zur Dichtematrix über 4.181 leicht berechenbar.

Wir untersuchen nun die Gesamtenergie pro Gitterplatz in Abhängigkeit der Größe des CI-Systems bei halber Füllung. Hierbei wird angenommen, dass die Dichtematrix des nichtwechselwirkenden Systems (Gleichung 4.181) näherungsweise mit der Dichtematrix des Systems bei kleiner Wechselwirkungsstärke U übereinstimmt, d. h. es wird nicht weiter über die Dichtematrizen optimiert. Die Dichtematrix wird bis zu einer gewissen An-

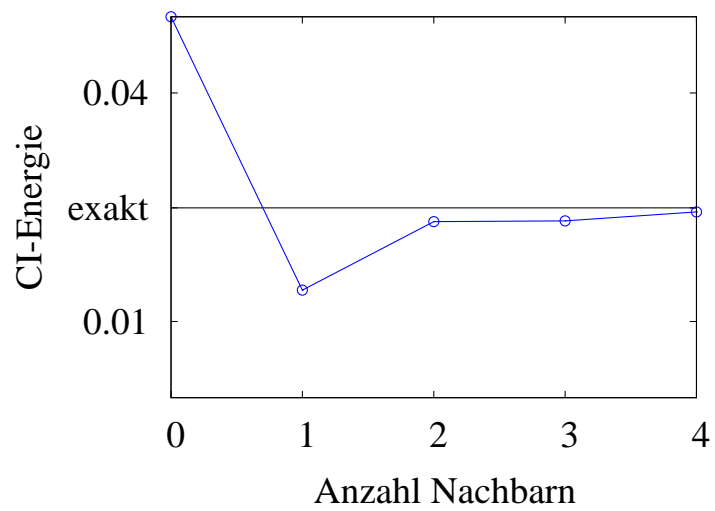


Abbildung 4.26: Wechselwirkungsenergie des CI-Systems pro Gitterplatz bei unterschiedlicher Anzahl nächster Nachbarn für $U = 0.1$. Im Falle einer verschwindenden Anzahl nächster Nachbarn liegt die Lösung fest, d. h. die Energie kann nicht weiter optimiert werden. Es wird deutlich, dass selbst für eine relativ geringen Anzahl nächster Nachbarn die Wechselwirkungsenergie recht gut beschrieben wird.

zahl nächster Nachbarn berechnet und dann eine entsprechende CI-Rechnung mit dieser errechneten Dichtematrix durchgeführt. Da die Rechnungen mit steigender Systemgröße immer aufwendiger werden, wurde sich hier auf maximal 4 nächste Nachbarn, also auf insgesamt 9 Gitterplätze beschränkt. Das Ergebnis dieser Rechnungen findet sich in Abbildung 4.26. Anhand dieser Abbildung sehen wir, dass wir schon mit zwei nächsten Nachbarn eine recht zufriedenstellende Beschreibung der Wechselwirkungsenergie erhalten. Allerdings ist zu bemerken, dass die gefundenen Vielteilchenwellenfunktionen keine reine N-Teilchenwellenfunktionen sind. Im Falle einer verschwindenden Anzahl von nächster Nachbarn ist dies beispielsweise klar, da die Matrix diagonal ist und $\rho_{1,1} = \rho_{2,2} = 0.5$ gilt. Aufgrund der aus Kapitel 4.4.1 bekannten Gleichungen 4.96, 4.94, 4.95 und 4.102 besteht die Wellenfunktion jeweils zu 50 Prozent aus dem Vakuum- und dem Zweiteilchenzustand. Die gefundene Wechselwirkungsenergie ist demnach $U/2 = 0.05$, wie wir in 4.26 auch erkennen können.

Abschließend sei angemerkt, dass diese Studie nur der allererste Schritt ist, um eine Cluster-Approximation zu realisieren. Vermutlich ist es nützlich, eine solche auch für große Wechselwirkungsstärken durchzuführen, wobei dann auch die Dichtematrix optimiert werden müsste, da die korrekte Dichtematrix dann nicht mehr zu der nicht-wechselwirkenden Dichtematrix ähnlich ist. Des Weiteren können dann auch viel größere Hubbard-Ketten mit einer Cluster-Approximation untersucht werden.

4.10 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein exaktes Dichtematrixfunktional vorgestellt, welches mittels eines CI-Ansatzes berechnet wird. Dieses exakte Dichtematrixfunktional wurde ausführlich theoretisch untersucht. Des Weiteren wurde ein RDMFT-Code entwickelt und damit RDMFT+CI Rechnungen an kleinen Hubbard-Ketten durchgeführt. Hierbei wurde eine lokale Näherung des exakten Dichtematrixfunktional untersucht. Es wurde gezeigt, dass man mit dieser lokalen Approximation eine sehr zufriedenstellende Beschreibung von Grundzustandseigenschaften erhält.

Auf die Diskontinuitäten der Ableitung des exakten Dichtematrixfunktional nach der Dichtematrix wurde im Rahmen dieser Arbeit hingewiesen. Sie treten bei bestimmten Symmetrien der Dichtematrix auf und führen zur Destabilisierung einer RDMFT+CI Rechnung. Es wurden einige unterschiedliche Verfahren vorgestellt, um mit diesen Schwierigkeiten umzugehen, wie beispielsweise die Kontrolle der Rechnung durch Parameter wie die Masse der Besetzungszahlen.

Um auch reale Materialien mit dieser Methode beschreiben zu können sind noch einige Fragen zu beantworten. Wir werden darauf im Folgenden etwas darauf eingehen.

Die CI-Rechnungen, also die Berechnung des exakten Dichtematrixfunktional, sind im Moment noch recht zeitaufwendig. Es wäre deswegen empfehlenswert, sich zunächst mit dieser Problematik auseinanderzusetzen. Hierzu ist zu sagen, dass im Rahmen dieser Arbeit bisher noch keine wirklich systematische Strategie entwickelt wurde, unter welcher Voraussetzung man eine Slaterdeterminante vernachlässigen kann oder nicht. Des Weiteren wurde der CI-Code nicht parallelisiert, was einen weiteren Geschwindigkeitsvorteil

bringen würde. Eventuell ist es sogar nützlich, hier eine andere Strategie zu untersuchen als die Minimierung mittels des Verfahrens von Car und Parrinello bzw. eine Kombination von unterschiedlichen Verfahren. Die in dieser Arbeit vorgestellte Voro-Optimierung des Startzustandes mittels eines Monte-Carlo-Verfahrens bietet hierzu beispielsweise einen Ansatzpunkt.

Die Rechenzeit einer RDMFT+CI Rechnung könnte weiter dadurch gesenkt werden, wenn der durch CI berechnete Vielteilchenzustand immer als Startzustand des folgenden Rechenschritts verwendet werden könnte. Dies ist bisher nicht immer der Fall, da der Zustand des letzten Zeitschrittes die Zwangsbedingungen im neuen Zeitschritt nicht erfüllt.

Für den Umgang mit den zuvor schon erwähnten Unstetigkeitsstellen konnten zwar im Rahmen dieser Arbeit einige Strategien entwickelt werden, allerdings ist es notwendig, sich noch einmal damit auseinanderzusetzen. Hierfür gibt es unterschiedliche Möglichkeiten, die man ausprobieren könnte. Eine einfache Möglichkeit ist eine numerische Approximation des Potentials, d. h. ein "Auschmieren" der jeweiligen Unstetigkeitsstelle. Die Schwierigkeit ist hier, ein solches "Auschmieren" so zu definieren, dass es allgemein funktioniert. Eine andere Möglichkeit ist, die Unstetigkeitsstellen mit Hilfe von Zwangsbedingungen generell zu vermeiden, was im Rahmen dieser Arbeit mittels einer festgehaltenen up- bzw. down Elektronenanzahl bereits untersucht wurde. Die Resultate zeigen, dass ein solcher Ansatz sehr vielversprechend ist, auch deshalb, weil der Vielteilchenzustand mit dieser Technik als Startzustand für den neuen RDMFT-Schritt verwendet werden konnte. Allerdings ist zum heutigen Zeitpunkt noch unklar, ob diese Vorgehensweise wirklich eine Strategie ist, welche immer funktioniert. Es sei weiterhin angemerkt, dass ein Ensemble aus Vielteilchenzuständen vermutlich eine weitere Möglichkeit bietet, bestimmte Unstetigkeitsstellen zu vermeiden. Eine entsprechende Studie ist sinnvoll, wie stabil die Rechnungen sind, wenn ein Ensemble verwendet wird und falls es einen wesentlichen Stabilitätsvorteil bringt, wie viele Vielteilchenwellenfunktionen dann berücksichtigt werden müssen.

In den hier diskutierten Rechnungen im Rahmen der lokalen Näherung wird sich auf ein abgeschlossenes System beschränkt. Der nächste Schritt ist, auch offene Systeme mit einer lokalen Näherung zu untersuchen. Nur dann hat man eine Möglichkeit, auch reale Materialien mit dieser Theorie zu studieren. Hierbei ist es wichtig herauszufinden, wie groß die Umgebung des Gitterplatzes mit Wechselwirkung sein muss, um sinnvolle Ergebnisse zu erhalten. Bei dieser Untersuchung ist es empfehlenswert, in mehreren Schritten vorzugehen. Zunächst können auch hier einfache Hubbard-Ketten untersucht werden um mögliche Schwierigkeiten im Vorfeld zu klären. Erst in einem zweiten Schritt sollte die Methode dann mit dem CP-PAW Code kombiniert werden.

Für die Kombination des exakten Dichtematrixfunktional mit dem CP-PAW Code muss man sich im Wesentlichen "nur" mit den Unstetigkeitsstellen auseinandersetzen und dem Einfluss der Umgebung, wobei dieser in einer groben Approximation zunächst komplett vernachlässigt werden könnte. Der Grund ist, dass die mathematische Struktur des exakten Dichtematrixfunktional mit LDA+U bzw. PBE0⁷ übereinstimmt, d. h. die Anbindung ist praktisch identisch zu lösen. Man übergibt hierbei einfach den Wert des Funktional und dessen Ableitung nach der Dichtematrix an den CP-PAW Code. Ange-

merkt sei noch, dass die Unstetigkeitsstellen und die damit verbundenen Instabilitäten auch der einzige Grund waren, warum im Rahmen dieser Arbeit keine realen Materialien mit dem exakten Dichtematrixfunktional studiert wurden.

A Mathematischer Anhang

A.1 Funktionalableitung

Für diese Darstellung der Funktionalableitung wurde der Anhang von [20] und [217] herangezogen, wobei die dortigen Darstellungen nur wenig verändert wurden.

Ein Funktional ist eine Abbildung einer Funktion auf eine Zahl. Ein einfaches Beispiel dafür ist ein definiertes Integral. Neben dem Funktional selbst ist noch die Funktionalableitung sehr nützlich, um beispielsweise dessen Extremum zu berechnen.

Wir beginnen mit einer Funktion mit einer Vielzahl von Variablen f_i , welche wir mit $F(f_1, f_2, \dots)$ bezeichnen. Dann ergibt sich dF über die Gleichung

$$dF = \sum_i \frac{\partial F}{\partial f_i} df_i. \quad (\text{A.1})$$

Betrachten wir die Punkte f_i als kontinuierlich, dann wird aus allen f_i eine Funktion $f(x)$. Wir verallgemeinern daher A.1 zu

$$\delta F = \int dx \frac{\delta F[f]}{\delta f(x)} \delta f(x). \quad (\text{A.2})$$

δF bezeichnet man als Variation des Funktionals $F[f]$ und diese lässt sich auch in der Form

$$\delta F = F[f + \delta f] - F[f] \quad (\text{A.3})$$

schreiben.

Wir variieren nun die Funktion $f(x)$ am Punkt y unter Verwendung des Parameters ε , d. h. wir betrachten

$$\delta f(x) = \varepsilon \delta(x - y), \quad (\text{A.4})$$

wobei $\delta(x - y)$ die Diracsche Deltadistribution ist. Setzen wir A.4 in A.2 ein, dann ergibt sich

$$\begin{aligned} \delta F &= \int dx \frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x)} \delta f(x) \\ &= \varepsilon \int dx \frac{\delta F[f]}{\delta f(x)} \delta(x - y) \\ &= \varepsilon \frac{\delta F[f]}{\delta f(y)}. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Benutzen wir nun Gleichung A.3 und lassen wir ε gegen Null streben, dann können wir die Funktionalableitung $\frac{\delta F}{\delta f}$ ähnlich wie eine ganz normale Ableitung in der Form

$$\frac{\delta F}{\delta f(y)} := \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{F[f(\vec{x}) + \varepsilon \delta(x - y)] - F[f(x)]}{\varepsilon} \quad (\text{A.6})$$

angeben.

Will man ein Produkt aus Funktionalen ableiten, d. h. sucht man die Funktionalableitung von $F[f] = G[f]H[f]$ nach $f(x)$, dann gilt die Produktregel

$$\frac{\delta F}{\delta f(x)} = \frac{\delta G}{\delta f(x)} H[f] + \frac{\delta H}{\delta f(x)} G[f]. \quad (\text{A.7})$$

Ebenfalls nützlich ist die Kettenregel. Sei dazu $F[G(f)]$. Dann ist

$$\frac{\delta F}{\delta f(y)} = \int dx \frac{\delta F}{\delta G(x)} \frac{\delta G(x)}{\delta f(y)}. \quad (\text{A.8})$$

A.2 Nichtorthogonale Basis

In einer nichtorthogonalen Basis wird der Einsoperator $\hat{1}$ allgemein wie folgt dargestellt

$$\hat{1} = \sum_{\alpha, \beta} |X_\alpha\rangle S_{\alpha, \beta}^{-1} \langle X_\beta|. \quad (\text{A.9})$$

Dabei ist die Matrix $S_{\alpha, \beta}$ durch den Überlapp zwischen den Basisfunktionen X_α und X_β gegeben, d. h. $S_{\alpha, \beta} = \langle X_\alpha | X_\beta \rangle$. Die in Lehrbüchern oft zu findende Form $\hat{1} = \sum_\alpha |X_\alpha\rangle \langle X_\alpha|$ gilt nur für den Spezialfall einer orthonormalen Basis, d. h. für den Fall $S_{\alpha, \beta} = S_{\alpha, \beta}^{-1} = \delta_{\alpha, \beta}$.

Betrachten wir nun einen Operator \hat{A} dann ist dieser wie folgt darstellbar

$$\hat{A} = \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} |X_\alpha\rangle S_{\alpha, \beta}^{-1} \langle X_\beta | \hat{A} | X_\gamma \rangle S_{\gamma, \delta}^{-1} \langle X_\delta|. \quad (\text{A.10})$$

Diese Darstellung wurde durch Einfügen des Einsoperators auf der linken und rechten Seite gewonnen. Durch umschreiben der obigen Gleichung gewinnen wir die Matrixelemente des Operators in der nichtorthogonalen Basis

$$\hat{A} = \sum_{\alpha, \delta} |X_\alpha\rangle \underbrace{\sum_{\beta, \gamma} \left(S_{\alpha, \beta}^{-1} \langle X_\beta | \hat{A} | X_\gamma \rangle S_{\gamma, \delta}^{-1} \right)}_{A_{\alpha, \delta}} \langle X_\delta|. \quad (\text{A.11})$$

Es sei angemerkt, dass wir bei der Diskussion der Dichtematrix später noch folgende Schreibweise für den Einsoperator verwenden werden

$$\hat{1} = \sum_\alpha |X_\alpha\rangle \langle \pi_\alpha|. \quad (\text{A.12})$$

Hierbei sind π_α Projektorfunktionen.

B Physikalischer Anhang

B.1 Raum- und Spinorbitale

Die Wellenfunktion eines Elektrons beschreibt sowohl Raum- als auch Spinanteile. Beide Eigenschaften beschreibt man mit Hilfe eines sogenannten Spinorbitals bzw. mit Spinoren. Um diese kurz darzustellen verwenden wir [99].

Wir definieren zunächst Spinwellenfunktionen η_σ , welche durch die Beziehung

$$\eta_\uparrow := \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

$$\eta_\downarrow := \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

erklärt sind. Sei nun $\varphi_{i\sigma}(\vec{r})$ ein Raumorbital, welchem die Quantenzahlen i und σ zugeordnet sind. Dann definieren wir ein Spinorbital $\psi_i(\vec{x})$ als ein Produkt von $\varphi_{i\sigma}(\vec{r})$ und η_σ , d. h.

$$\psi_i(\vec{x}) := \varphi_{i\sigma}(\vec{r})\eta_\sigma. \quad (\text{B.3})$$

Dies ist der allgemeinst mögliche Fall bzw. im Sinne des Quantenchemikers “unrestricted”, da das Raumorbital $\varphi_{i\sigma}(\vec{r})$ selbst noch von der Quantenzahl σ abhängt. Im beschränkten Falle nimmt man hingegen den unabhängigen Fall an, d. h.

$$\psi_i(\vec{x}) := \varphi_i(\vec{r})\eta_\sigma. \quad (\text{B.4})$$

B.2 Spinoperatoren

Hier werden die Definitionsgleichungen von Spinoperatoren im Folgenden kurz wiedergegeben. Ausführlich dargestellt werden Spinoperatoren beispielsweise in den Lehrbüchern [83] oder [99] bzw. als Ergänzung in [102] oder [76]. Diese Lehrbücher dienen für die Folgende kurze Zusammenfassung als Quellen.

Seien σ^α die Pauli-Matrizen, welche in der Form

$$\sigma^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.5})$$

angegeben werden können. Bezeichnet R den Gitterplatz, dann lässt sich die Komponente α des Gesamtspins \hat{S} mittels σ^α in der Form

$$\hat{S}_\alpha = \frac{1}{2} \sum_R \sum_{\sigma, \sigma'} \hat{c}_{R\sigma}^\dagger \hat{c}_{R'\sigma'} (\sigma^\alpha)_{\sigma, \sigma'} \quad (\text{B.6})$$

schreiben. Wichtig sind ebenfalls die Spinoperatoren am Gitterplatz R , welche wir mit dem Symbol \hat{S}_R kennzeichnen. Dies kann man allgemein durch

$$\hat{S}_{R,\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \hat{c}_{R\sigma}^\dagger \hat{c}_{R'\sigma'} (\sigma^\alpha)_{\sigma,\sigma'} \quad (\text{B.7})$$

und explizit mit

$$\hat{S}_{R,x} = \frac{1}{2} (\hat{c}_{R\uparrow}^\dagger \hat{c}_{R\downarrow} + \hat{c}_{R\downarrow}^\dagger \hat{c}_{R\uparrow}) \quad (\text{B.8})$$

$$\hat{S}_{R,y} = -\frac{i}{2} (\hat{c}_{R\uparrow}^\dagger \hat{c}_{R\downarrow} - \hat{c}_{R\downarrow}^\dagger \hat{c}_{R\uparrow}) \quad (\text{B.9})$$

$$\hat{S}_{R,z} = \frac{1}{2} (\hat{c}_{R\uparrow}^\dagger \hat{c}_{R\uparrow} - \hat{c}_{R\downarrow}^\dagger \hat{c}_{R\downarrow}) \quad (\text{B.10})$$

angegeben.

Die Operatoren

$$\hat{S}^2 = \left(\sum_R \hat{S}_R \right)^2 = \sum_{R,R'} \hat{S}_R \hat{S}_{R'} = \sum_{R,R'} \sum_{\alpha} \hat{S}_{R,\alpha} \hat{S}_{R',\alpha} \quad (\text{B.11})$$

und \hat{S}_z (definiert durch B.6) besitzen einen gemeinsamen Satz von Eigenzuständen $|\Psi_{S,S_z}\rangle$. Es gilt

$$\hat{S}_z |\Psi_{S,S_z}\rangle = M_S |\Psi_{S,S_z}\rangle \quad (\text{B.12})$$

$$\hat{S}^2 |\Psi_{S,S_z}\rangle = S(S+1) |\Psi_{S,S_z}\rangle, \quad (\text{B.13})$$

wobei S und M_S Quantenzahlen des Spins sind. S kann dabei die Werte $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ annehmen. Ist S fest, dann ist $M_S \in \{-S, -S+1, \dots, S-1, S\}$. Die Bezeichnung der Zustände richtet sich nach der Multiplizität $2S+1$. Im Falle von $(2S+1) = 1$, also $S = 0$, spricht man von einem Singulett, bei $(2S+1) = 2$, also $S = \frac{1}{2}$ von einem Dublett und so fort. Für eine Diskussion der Spinoperatoren ist beispielsweise auch [102] nützlich.

B.3 Großkanonische Zustandssumme und Erwartungswert

Wir geben hier ganz kurz die für die Darstellung von Temperatureffekten (im Wesentlichen für die Diskussion der Greenschen-Funktionen) notwendigen Gleichungen aus der statistischen Physik an. Wir verwenden dafür die Lehrbücher von Nolting [218], [83] und auch [82]. Wir definieren zunächst eine Variable β_T durch

$$\beta_T := \frac{1}{k_B T}, \quad (\text{B.14})$$

wobei k_B die Boltzmann- Konstante ist und T die Temperatur. Wir merken an, dass wir hier ganz bewusst nicht das dafür übliche Symbol, das reine β verwenden, weil β bei

uns sehr häufig als Sammelindex für Quantenzahlen verwendet wird und wir Verwirrung vermeiden wollen. Sei nun

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H} - \mu \hat{N}, \quad (\text{B.15})$$

wobei \hat{H} der Hamilton-Operator ist, μ das chemische Potential und \hat{N} der Teilchenzahloperator. Wir definieren nun die großkanonische Zustandssumme Z_G in der Form

$$Z_G = \text{Tr} (e^{-\beta_T \hat{\mathcal{H}}}). \quad (\text{B.16})$$

Weiterhin erklären wir den statistischen Operator $\hat{\rho}_G$ durch die Beziehung

$$\hat{\rho}_G = \frac{e^{-\beta_T \hat{\mathcal{H}}}}{Z_G}. \quad (\text{B.17})$$

Sei nun \hat{X} ein beliebiger Operator. Dann lässt sich dessen Erwartungswert mit Hilfe von B.16 und B.17 in der folgenden Form darstellen

$$\begin{aligned} \langle \hat{X} \rangle &= \text{Tr} (\hat{\rho}_G \hat{X}) \\ &= \frac{1}{Z_G} \text{Tr} (e^{-\beta_T \hat{\mathcal{H}}} \hat{X}). \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

B.4 Reziprokes Gitter, Brillouin Zone und Blochs Theorem

In diesem Abschnitt diskutieren wir einige theoretische Grundlagen der Festkörperphysik. Für deren Darstellung wurden [19], [219] und [1] als Anregung herangezogen.

Wir beginnen mit der Definition des Bravais-Gitters, ein fundamentales Konzept der Festkörperphysik. Hierbei handelt es sich um eine unendlich große Ansammlung diskreter Punkte \vec{T} , welches durch die Menge aller ganzzahligen n_i wie folgt definiert ist

$$\vec{T} = \sum_{i=1}^d n_i \vec{a}_i. \quad (\text{B.19})$$

Die Vektoren \vec{a}_i sind die primitiven Translationsvektoren des Gitters und d gibt die Anzahl der Dimensionen an. Das von den Vektoren \vec{a}_i aufgespannte Volumen, die primitive Einheitszelle, wollen wir von hier an mit Ω_Z bezeichnen. Neben der primitiven Einheitszelle findet man in der Literatur die Definition der Wigner-Seitz Zelle. Sie ist als derjenige Bereich definiert, welcher näher an einem festen Gitterpunkt ist als an jedem anderen Punkt des Gitters [19, 219].

Ein realer Festkörper ist natürlich nicht unendlich ausgedehnt und dementsprechend muss die Menge der n_i durch $0 \leq n_i \leq N_i$ eingeschränkt werden. Für die Wellenfunktion ist nun eine Bedingung notwendig, wie sie sich außerhalb des Volumens Ω_K des Festkörpers verhalten soll. Dies führt zu den sogenannten Born-Von Karman Bedingungen [220]. Man fordert

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) \quad (\text{B.20})$$

für jede Dimension i . Man hätte die Wellenfunktion auch außerhalb des Festkörpervolumens als verschwindend annehmen können. Dies würde allerdings zu unerwünschten Oberflächeneffekten führen.

Wir diskutieren nun im Speziellen den für uns interessanten dreidimensionalen Fall. Ziel ist die Motivation und Definition des reziproken Gitters. Wir betrachten dazu allgemein eine Funktion $f(\vec{r})$, für welche

$$f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{T}) \quad (\text{B.21})$$

für jeden Vektor \vec{T} , definiert durch B.19 (beachte den Spezialfall $d=3$), gelten soll. Diese schreiben wir mit Hilfe einer Fouriertransformation in der Form

$$f(\vec{q}) = \frac{1}{\Omega_K} \int_{\Omega_K} d^3r f(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}}. \quad (\text{B.22})$$

Dabei bezeichnet Ω_K das Volumen des Festkörpers. Wir betrachten nun einen festen Vektor $\vec{r} + \vec{T}$, wobei \vec{r} in der primitiven Einheitszelle mit dem Volumen Ω_Z liegen soll, des Weiteren den Ausdruck $f(\vec{r} + \vec{T}) e^{i\vec{q}(\vec{r} + \vec{T})}$, welchen man in dem Integral von B.22 findet, wenn man \vec{r} gegen $\vec{r} + \vec{T}$ ersetzt. Unter Verwendung der Gleichung B.21 lässt sich dieser schreiben als $f(\vec{r}) e^{i\vec{q}(\vec{r} + \vec{T})}$. Diese Umformung ist für jeden der obigen Vektoren möglich. Dementsprechend ergibt sich

$$\begin{aligned} f(\vec{q}) &= \frac{1}{\Omega_K} \int_{\Omega_K} d^3r f(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} \\ &= \frac{1}{\Omega_K} \sum_{\vec{T}} e^{i\vec{q}\vec{T}} \int_{\Omega_Z} d^3r f(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}}. \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

Eine weitere Vereinfachung von $f(\vec{q})$ folgt, wenn man fordert, dass $\vec{q}\vec{T}$ immer ein Vielfaches von 2π ist. Um diese Forderung zu erfüllen stellen wir \vec{q} zunächst in einer Basis mit den Basisvektoren \vec{b}_i dar, d. h. es ist $\vec{q} = \sum_{i=1}^3 q_i \vec{b}_i$ für einen beliebigen Vektor \vec{q} . Wir definieren die Basisvektoren \vec{b}_i nun so, dass die Beziehung

$$\vec{b}_i \vec{a}_j = 2\pi \delta_{i,j} \quad (\text{B.24})$$

gültig ist. Hierzu sei angemerkt, dass dies im dreidimensionalen Fall genau neun Gleichungen für die neun Variablen der zu bestimmenden Basisvektoren \vec{b}_i sind. Mit dieser Definition folgt dann für das Skalarprodukt von \vec{q} und \vec{T} unter Verwendung von B.19 und B.24

$$\vec{q}\vec{T} = 2\pi \sum_{i=1}^3 n_i q_i. \quad (\text{B.25})$$

Da die n_i per Definition ganzzahlig sind müssen die q_i ebenfalls ganzzahlig sein um die Forderung zu erfüllen, dass $\vec{q}\vec{T}$ ein Vielfaches von 2π ist. So wollen wir einen beliebigen, reziproken Gittervektor \vec{G} definieren. Wir schreiben

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad \text{mit } m_i \in \mathbb{N}. \quad (\text{B.26})$$

Die Wigner-Seitz Zelle des reziproken Gitters wird als Brillouin Zone (BZ) bezeichnet. Ihr Volumen bezeichnen wir mit Ω_{BZ} . Über

$$\Omega_{\text{BZ}} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_{\text{Z}}} \quad (\text{B.27})$$

ist ein reziproker Zusammenhang zwischen Ω_{BZ} und dem Volumen der Einheitszelle Ω_{Z} gegeben. Unter Verwendung der Definition reziproker Gittervektoren (Gleichung B.26) kann B.23 zu

$$f(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega_{\text{Z}}} \int_{\Omega_{\text{Z}}} d^3r f(\vec{r}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{B.28})$$

vereinfacht werden (vergleiche [19]). Angemerkt sei noch, dass man die hier vorgestellten Gleichungen für den dreidimensionalen Fall leicht auf eine beliebige Dimension d übertragen kann.

Für die nun folgende Darstellung des Theorems von Felix Bloch [221] haben wir [1] als Quelle verwendet. Die dortige Notation wurde angepasst und die Darstellung etwas gekürzt. Bei diesem Blochschen Theorem handelt es sich um ein fundamentales Theorem der theoretischen Festkörperphysik. Es liefert eine allgemeine Aussage über die Gestalt der Eigenfunktionen $\varphi(\vec{r})$ der Gleichung

$$\left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 + V^{\text{ext}}(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = \varepsilon \varphi(\vec{r}), \quad (\text{B.29})$$

wobei angenommen wird, dass das Potential V^{ext} gitterperiodisch ist, d. h. dass die Gleichung $V^{\text{ext}}(\vec{r}) = V^{\text{ext}}(\vec{r} + \vec{T})$ für jeden beliebigen Gittervektor \vec{T} (siehe Gleichung B.19) erfüllt ist. Unter dieser Voraussetzung lässt sich zeigen, dass sich die Eigenfunktionen nach Wellenvektoren \vec{k} indizieren lassen und nachfolgende Gestalt aufweisen

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}. \quad (\text{B.30})$$

Hierbei ist die Funktion $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ wie V^{ext} gitterperiodisch, d. h.

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}). \quad (\text{B.31})$$

Die Eigenfunktionen $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$ bezeichnen wir von nun an als Bloch-Wellen. Man kann beweisen, dass Bloch-Wellen, welche sich nur um einen reziproken Gittervektor \vec{G} (siehe Definition B.26) unterscheiden, identisch sind, was bedeutet, dass

$$\varphi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{B.32})$$

gilt. Eine entsprechende Aussage existiert für die Eigenwerte $\varepsilon_{\vec{k}}$, nämlich $\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_{\vec{k}+\vec{G}}$. Aufgrund dieser Beziehungen kann man sich also auf Wellenvektoren \vec{k} der ersten Brillouin-Zone beschränken. Anzumerken ist noch, dass die Vektoren \vec{k} keine beliebigen Werte annehmen. Wendet man nämlich das Blochsche-Theorem auf die Born-Von Karman Bedingungen B.20 an, dann ergibt sich die Forderung

$$e^{iN_i \vec{k} \vec{a}_i} = 1. \quad (\text{B.33})$$

Für eine Dimension bedeutet dies beispielsweise mit $L = Na$, dass nur k -Werte zulässig sind, für welche $k = \frac{2\pi}{L} * \text{ganze Zahl}$ gültig ist. Für Details sei auf die hier verwendete Quelle [1] verwiesen.

B.5 Spektraldarstellung der Green'schen Funktion

Im Folgenden wird nachgerechnet, dass die retadierte Green-Funktion in der Form

$$G_{\hat{A},\hat{B}}^\eta(E) = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE' \frac{C_{\hat{A},\hat{B}}^>(E') + C_{\hat{B},\hat{A}}^<(E')}{E - E' + is}$$

geschrieben werden kann. Es sei auf [83] verwiesen, wo eine ähnliche Ableitung zu finden ist. Für die Herleitung verwenden wir zunächst nur die Definitionsgleichungen aus Kapitel 2.3.1:

$$\begin{aligned} G_{\hat{A},\hat{B}}^\eta(E) &\stackrel{2.41}{=} \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') G_{\hat{A},\hat{B}}^+(t, t') e^{iE(t-t')} \\ &\stackrel{2.33}{=} -i \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') \theta(t-t') \langle [\hat{A}_H(t), \hat{B}_H(t')]_+ \rangle e^{iE(t-t')} \\ &\stackrel{2.38}{=} -i \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') \theta(t-t') \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE' [C_{\hat{A},\hat{B}}^>(E') + C_{\hat{B},\hat{A}}^<(E')] e^{-iE'(t-t')} e^{iE(t-t')} \\ &= \frac{-i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE' [C_{\hat{A},\hat{B}}^>(E') + C_{\hat{B},\hat{A}}^<(E')] \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') \theta(t-t') e^{i(E-E')(t-t')}. \end{aligned}$$

Im letzten Schritt haben wir einfach nur die Symbole umgeordnet. Nun stellen wir die Heavisidefunktion in der Form

$$\theta(t-t') = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{e^{-ix(t-t')}}{x + is}$$

dar. Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} G_{\hat{A},\hat{B}}^\eta(E) &= \frac{-i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE' [C_{\hat{A},\hat{B}}^>(E') + C_{\hat{B},\hat{A}}^<(E')] \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') \lim_{s \rightarrow 0} \frac{i}{2\pi} \\ &\quad * \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{e^{-ix(t-t')}}{x + is} e^{i(E-E')(t-t')} \\ &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE' [C_{\hat{A},\hat{B}}^>(E') + C_{\hat{B},\hat{A}}^<(E')] \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{x + is} \\ &\quad * \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') e^{i(E-E'-x)(t-t')} \\ &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE' [C_{\hat{A},\hat{B}}^>(E') + C_{\hat{B},\hat{A}}^<(E')] \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{x + is} \delta(x - E + E') \\ &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE' \frac{C_{\hat{A},\hat{B}}^>(E') + C_{\hat{B},\hat{A}}^<(E')}{E - E' + is}. \end{aligned}$$

Dies war zu zeigen.

C Anhang zu PBE0^r

C.1 Berechnung des U-Tensors

Zur Berechnung des U-Tensors schreiben wir diesen zunächst ganz allgemein in der folgenden Form

$$\begin{aligned} U_{a,b,c,d} &= \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2 \chi_a(\vec{r}) \chi_b(\vec{r}') \chi_c(\vec{r}) \chi_d(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \\ &:= \int d^3r \rho^{a,c}(\vec{r}) \int d^3r' \frac{\rho_{b,d}^c(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|}. \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

Hierbei sind $\chi_a(\vec{r})$ unsere lokalen Orbitale, welche sich als Produkt aus einer Radialfunktion $\chi_a(r)$ und einer reellen, kubisch harmonischen Kugelflächenfunktion $C_{lm}(\Omega)$ ausdrücken lässt. Weiterhin sei bemerkt, dass wir in C.1 die Kurznotation $\rho^{a,b}(\vec{r}) := \chi_a(\vec{r}) \chi_b(\vec{r})$ eingeführt haben. Der Grund für diese Umformung ist, dass wir nun die Poisson-Gleichung $\Delta\Phi(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_0}$ zur Lösung des Problems heranziehen können, da eine Lösung dieser Gleichung die Gestalt

$$\Phi(\vec{r}) = \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{C.2})$$

aufweist. Für den Beweis sei auf die Literatur der Elektrodynamik wie beispielsweise auf [222] verwiesen. Wir wollen dazu nur anmerken, dass der Nachweis einfach ist, wenn man die Beziehung $\Delta \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = -4\pi\delta(\vec{r} - \vec{r}')$ als bekannt voraussetzt.

Sei nun $\rho(\vec{r})$ eine Dichte, welche man mit Hilfe der kubisch harmonischen Kugelflächenfunktionen $C_{lm}(\Omega)$ entwickeln kann. Entsprechendes gilt für das Potential $\Phi(\vec{r})$, d. h. es gelten die Beziehungen

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{l,m} \rho_{lm}(r) C_{lm}(\Omega) \quad (\text{C.3})$$

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{l,m} \Phi_{lm}(r) C_{lm}(\Omega). \quad (\text{C.4})$$

Wir bezeichnen nun das Potential zu der Dichte $\rho^{a,b}(\vec{r}) = \chi_a(\vec{r})\chi_b(\vec{r})$ mit $\Phi^{a,b}(\vec{r})$. Mit Hilfe dieser Definition kann der U-Tensor dann wie folgt geschrieben werden

$$\begin{aligned}
U_{a,b,c,d} &= \int d^3r \rho^{a,c}(\vec{r}) \Phi^{b,d}(\vec{r}) \\
&= \sum_{l,m} \int d^3r \rho^{a,c}(\vec{r}) \Phi_{lm}^{b,d}(r) C_{lm}(\Omega) \\
&= \sum_{l,m} \int d^3r \chi_a(r) C_{l_a m_a} \chi_c(r) C_{l_c m_c} \Phi_{lm}^{b,d}(r) C_{lm}(\Omega) \\
&= \sum_{l,m} \int d\Omega C_{l_a m_a}(\Omega) C_{lm}(\Omega) C_{l_c m_c}(\Omega) \int dr r^2 \chi_a(r) \chi_c(r) \Phi_{lm}^{b,d}(r).
\end{aligned} \tag{C.5}$$

Für die explizite Berechnung des obigen Ausdruck werden nun Subroutinen verwendet, welche der CP-PAW Code bereitstellt. Das Objekt $\Phi_{lm}^{b,d}(r)$ kann mit Hilfe der Subroutine RADIAL\$POISSON erhalten werden. Das auftretende Integral über Ω löst man mit der Subroutine CLEBSCH und das auftretende Integral über r mit RADIAL\$INTEGRAL.

C.2 Lokalisierte Orbitale mit $\rho_{00}^l(\vec{r})$

In der Publikation von Novák et. al. [5] findet man eine kurze Diskussion, wie man die lokalisierten Orbitale über die kugelsymmetrische Dichte $\rho_{00}^l(\vec{r})$ definieren kann. l steht hier für den Drehimpuls der korrelierten Schale. Auf diese Möglichkeit wollen wir im folgenden etwas näher eingehen. Es sei bemerkt, dass wir im Vergleich zu der Diskussion in [5] eine ein wenig ausführlichere Darstellung angeben. Wir rechnen des Weiteren im Gegensatz zu der Darstellung von Novák et. al. mit kubisch harmonischen Kugelflächenfunktionen $C_{lm}(\Omega)$ und nicht mit sphärischen, wobei dies auf das Ergebnis der Rechnung keinen Einfluss hat. Weiterhin sei bemerkt, dass wir im Folgenden der Übersicht halber den Index c bei dem Symbol der Dichte bzw. Dichtematrix vernachlässigen, welcher auf die korrelierte Dichte verweist.

Allgemein kann $\rho(\vec{r})$ mit Hilfe der Dichtematrix $\rho_{\alpha,\beta}$ wie folgt errechnet werden

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\alpha,\beta} \chi_\alpha(\vec{r}) \rho_{\alpha,\beta} \chi_\beta(\vec{r}). \tag{C.6}$$

Hierbei sind $\chi_\alpha(\vec{r})$ lokalisierten Orbitale, welche als Produkt von Radialfunktion und kubisch harmonischen Kugelflächenfunktionen dargestellt werden können. Damit erhält man

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\alpha,\beta} \chi_{l_\alpha}(r) \rho_{\alpha,\beta} \chi_{l_\beta}(r) C_{l_\alpha m_\beta}(\Omega) C_{l_\beta m_\beta}(\Omega). \tag{C.7}$$

Ein Produkt der kubisch Harmonischen lässt sich nun als Superposition aus einfachen kubisch harmonischen Kugelflächenfunktion C_{lm} darstellen (Entwicklungssatz). Mit Hilfe

des Entwicklungssatzes ergibt sich aus der Gleichung C.7

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\alpha,\beta} \sum_{l',m'} \chi_{l_\alpha}(r) \chi_{l_\beta}(r) \rho_{\alpha,\beta} c(l_\alpha m_\alpha, l' m', l_\beta m_\beta) C_{l' m'}(\Omega). \quad (\text{C.8})$$

Will man nur den kugelsymmetrischen Term berücksichtigen, d. h. setzt man l' und m' gleich Null und beschränkt man sich des Weiteren auf eine Schale mit den Quantenzahlen $l_\alpha = l_\beta = l$, des Weiteren auf $\rho_{lm\sigma,lm'\sigma'} = 0$ falls $\sigma \neq \sigma'$ ist, dann ergibt sich

$$\rho_{00}^l(\vec{r}) = \sum_{m,m'} \sum_{\sigma} \chi_l(r)^2 \rho_{lm\sigma,lm'\sigma} c(lm, 00, lm') C_{00}(\Omega). \quad (\text{C.9})$$

Diesen Ausdruck kann noch mit $c(lm, 00, lm') = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{m,m'}$ vereinfachen d. h.

$$\rho_{00}^l(\vec{r}) = C_{00} \rho_{00}^l(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \chi_l(r)^2 \sum_m \sum_{\sigma} \rho_{lm\sigma,lm\sigma}. \quad (\text{C.10})$$

Somit erhält man als Ergebnis

$$\begin{aligned} \chi_l(\vec{r}) &= \frac{\sqrt{\rho_{00}^l(r)}}{\sqrt{\sum_m \sum_{\sigma} \rho_{lm\sigma,lm\sigma}}} \\ &= \frac{\sqrt{\rho_{00}^l(r)}}{\sqrt{N_l}}. \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

C.3 Verwendete Setups

Im Folgenden sind die Parameter der Setups für Sauerstoff, Eisen und Cer aufgelistet. Sie wurden direkt aus der Datei `stp.cntl` kopiert und sind hier angegeben, um die Ergebnisse reproduzieren zu können. Für Cer wurden zwei unterschiedliche Setups verwendet, welche beide aufgelistet sind.

```
!SETUP ID='O' EL='O' ZV= 6.
      TYPE='HBS' RBOX/RCOV=1.2 RCSM/RCOV=.25
      RCL/RCOV=.75 .75 .75 .75
      LAMBDA= 6. 6. 6. 6.
!GRID DMIN=5.E-6 DMAX=.15 RMAX=9. !END
!POT POW=3. RC/RCOV=.65 !END
!CORE POW=2. RC/RCOV=.65 !END
!END
```

```
!SETUP ID='FE' EL='FE' ZV=8.
      TYPE='HBS' RBOX/RCOV=1.2 RCSM/RCOV=.25
      RCL/RCOV=.7 .7 .7 .7
      LAMBDA=5. 5. 5. 5.
```

```

!GRID DMIN=5.E-6 DMAX=.15 RMAX=9. !END
!POT POW=3. RC/RCOV=.65 !END
!CORE POW=2. RC/RCOV=.65 !END
!END

!SETUP ID='CE_SE1' EL='CE' ZV=12.
      TYPE='HBS' RBOX/RCOV=1.2 RCSM/RCOV=0.25
      RCL/RCOV= 0.50 0.50 0.50 0.50
      LAMBDA= 3.5 3.5 3.5 3.5
!GRID DMIN=5.E-6 DMAX=0.2 RMAX= 15. !END
!POT POW=3. RC/RCOV=0.66 !END
!CORE POW=3. RC/RCOV=0.66 !END
!END

!SETUP ID='CE_SE2' EL='CE' ZV=12.
      TYPE='HBS' RBOX/RCOV=1.2 RCSM/RCOV=.3
      RCL/RCOV=.65 .65 .65 .65
      LAMBDA=4. 4. 4. 4.
!GRID DMIN=5.E-6 DMAX=.15 RMAX=9. !END
!POT POW=3. RC/RCOV=.6 !END
!CORE POW=2. RC/RCOV=.6 !END
!END

```

D Anhang zu CI

D.1 Einteilchendichtematrix

Hier wird gezeigt, dass die Gleichung $\rho_{\alpha,\beta} = \langle \Psi | \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha | \Psi \rangle$ gültig ist. Hierzu betrachten wir zunächst einen allgemeinen Einteilchenoperator \hat{A}_1 , welchen wir nach Gleichung 2.23 in der Form

$$\hat{A}_1 = \sum_n \hat{A}_1^{(n)} \quad (\text{D.1})$$

schreiben können. Des Weiteren nutzen wir eine allgemeine Darstellung der Dichtematrix mit Einteilchenfunktionen φ_α , d. h.

$$\gamma(\vec{x}, \vec{x}') = \sum_{\alpha,\beta} \varphi_\alpha(\vec{x}) \rho_{\alpha,\beta} \varphi_\beta^*(\vec{x}'). \quad (\text{D.2})$$

Diese Beziehung ist die Verallgemeinerung der Gleichung 1.19 aus Kapitel 1.3. Den Erwartungswert eines beliebigen Einteilchenoperators kann man mit Hilfe der Einteilchendichtematrix ausdrücken. Es gilt

$$\langle \Psi | \hat{A}_1 | \Psi \rangle = \int d^4x \lim_{\vec{x}' \rightarrow \vec{x}} (\hat{A}_1^{(1)}(\vec{x}) \gamma(\vec{x}, \vec{x}')). \quad (\text{D.3})$$

Hierbei haben wir vorausgesetzt, dass der Einteilchenoperator lokal ist. Nun setzen wir D.2 in D.3 ein. Wir erhalten

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{A}_1 | \Psi \rangle &= \int d^4x \lim_{\vec{x}' \rightarrow \vec{x}} (\hat{A}_1^{(1)}(\vec{x}) \sum_{\alpha,\beta} \varphi_\alpha(\vec{x}) \rho_{\alpha,\beta} \varphi_\beta^*(\vec{x}')) \\ &= \sum_{\alpha,\beta} \rho_{\alpha,\beta} \int d^4x \lim_{\vec{x}' \rightarrow \vec{x}} (\varphi_\beta^*(\vec{x}') \hat{A}_1^{(1)}(\vec{x}) \varphi_\alpha(\vec{x})) \\ &= \sum_{\alpha,\beta} \rho_{\alpha,\beta} \int d^4x \varphi_\beta^*(\vec{x}) \hat{A}_1^{(1)}(\vec{x}) \varphi_\alpha(\vec{x}). \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

Wenn wir die Darstellung des Einteilchenoperators \hat{A}_1 in zweiter Quantisierung verwenden und den Erwartungswert bilden, dann ergibt sich

$$\langle \Psi | \hat{A}_1 | \Psi \rangle = \sum_{\alpha,\beta} \int d^4x \varphi_\beta^*(\vec{x}) \hat{A}_1^{(1)}(\vec{x}) \varphi_\alpha(\vec{x}) \langle \Psi | \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha | \Psi \rangle. \quad (\text{D.5})$$

Ein Vergleich von D.4 und D.5 liefert die gesuchte Beziehung $\rho_{\alpha,\beta} = \langle \Psi | \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha | \Psi \rangle$.

D.2 Ergänzung zur Berechnung der Lagrange-Multiplikatoren

Im Folgenden wird der Zustand $|\Psi(+)\rangle = |\bar{\Psi}\rangle + \frac{\Delta^2}{m(1+\bar{\alpha})} \left(\sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta + \lambda \right) |\Psi(0)\rangle$ unter Ausnutzung von $\mathbf{V} = \mathbf{V}^\dagger$ umgeschrieben. Hierzu wird zunächst der Ausdruck $\sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta$ auf eine andere Form gebracht:

$$\begin{aligned}
\sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta &= \sum_{\alpha} V_{\alpha,\alpha} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha + \sum_{\alpha>\beta} V_{\alpha,\beta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta + \sum_{\alpha<\beta} V_{\alpha,\beta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta \\
&= \sum_{\alpha} V_{\alpha,\alpha} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha + \sum_{\alpha>\beta} V_{\alpha,\beta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta + \sum_{\alpha>\beta} V_{\beta,\alpha} \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha \\
&= \sum_{\alpha} V_{\alpha,\alpha} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha + \sum_{\alpha>\beta} \left(V_{\alpha,\beta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta + V_{\alpha,\beta}^* \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha \right) \\
&= \sum_{\alpha} \Re(V_{\alpha,\alpha}) \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha + \sum_{\alpha>\beta} \left((\Re(V_{\alpha,\beta}) + i\Im(V_{\alpha,\beta})) \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta + (\Re(V_{\alpha,\beta}) - i\Im(V_{\alpha,\beta})) \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha \right) \\
&= \sum_{\alpha} \Re(V_{\alpha,\alpha}) \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha + \sum_{\alpha>\beta} \Re(V_{\alpha,\beta}) (\hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta + \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha) + i \sum_{\alpha>\beta} \Im(V_{\alpha,\beta}) (\hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta - \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha) \\
&= \sum_{\alpha} \Re(V_{\alpha,\alpha}) \frac{\hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha + \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha}{2} + 2 \sum_{\alpha>\beta} \Re(V_{\alpha,\beta}) \frac{\hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta + \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha}{2} + 2i \sum_{\alpha<\beta} \Im(V_{\beta,\alpha}) \frac{\hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha - \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta}{2} \\
&= \sum_{\alpha} \Re(V_{\alpha,\alpha}) \frac{\hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha + \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha}{2} + 2 \sum_{\alpha>\beta} \Re(V_{\alpha,\beta}) \frac{\hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta + \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha}{2} - 2i \sum_{\alpha<\beta} \Im(V_{\alpha,\beta}) \frac{\hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha - \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta}{2} \\
&= \sum_{\alpha} \Re(V_{\alpha,\alpha}) \frac{\hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha + \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha}{2} + 2 \sum_{\alpha>\beta} \Re(V_{\alpha,\beta}) \frac{\hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta + \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha}{2} + 2i \sum_{\alpha<\beta} \Im(V_{\alpha,\beta}) \frac{\hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha - \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta}{2i} \\
&= \sum_{\alpha} \Re(V_{\alpha,\alpha}) \frac{\hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha + \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha}{2} + 2 \sum_{\alpha>\beta} \Re(V_{\alpha,\beta}) \frac{\hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta + \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha}{2} - 2i \sum_{\alpha<\beta} \Im(V_{\alpha,\beta}) \frac{\hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta - \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha}{2i}
\end{aligned}$$

Für eine weitere vereinfachende Schreibweise bildet man nun die Indizes α und β auf den Index $k = \alpha + N_\chi(\beta - 1)$ ab und definiert λ_k über die Beziehungen

$$\lambda_k = \begin{cases} \Re(V_{\alpha,\beta}) & \text{für } \alpha = \beta \\ 2\Re(V_{\alpha,\beta}) & \text{für } \alpha > \beta \\ -2i\Im(V_{\alpha,\beta}) & \text{für } \alpha < \beta \\ \lambda & \text{für } k = N_\chi^2 + 1. \end{cases} \quad (\text{D.6})$$

Des Weiteren definiert man eine Klasse von hermiteschen Operatoren \hat{C}_k über

$$\hat{C}_k = \begin{cases} \frac{1}{2} (\hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta + \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha) & \alpha \geq \beta \\ \frac{1}{2i} (\hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta - \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha) & \alpha < \beta \\ \hat{1} & k = N_\chi^2 + 1. \end{cases} \quad (\text{D.7})$$

Setzt man die obigen Beziehungen in die Gleichung für $|\Psi(+)\rangle$ ein, so ergibt sich schließlich die nachfolgende Gleichung

$$|\Psi(+)\rangle = |\bar{\Psi}\rangle + \frac{\Delta^2}{m(1 + \tilde{\alpha})} \sum_k \lambda_k \hat{C}_k |\Psi(0)\rangle. \quad (\text{D.8})$$

Für die Berechnung der Lagrange- Multiplikatoren führen wir der Übersicht halber noch eine weitere Definition ein. Wir bilden dazu die Dichtematrix auf die reelle Zahlen R_k ab. Wir definieren

$$R_k = \begin{cases} \Re(\rho_{\alpha,\beta}) & \alpha \geq \beta \\ \Im(\rho_{\alpha,\beta}) & \alpha < \beta \\ 1 & k = N_\chi^2 + 1. \end{cases} \quad (\text{D.9})$$

D.3 Ergänzung zur Berechnung des Startzustandes

In 4.2.3 haben wir einen Zustand $|\Psi_D\rangle$ gefunden, welcher die diagonale Dichtematrix \mathbf{D} hat. Hierbei haben wir angenommen, dass $|\Psi_D\rangle$ wie folgt geschrieben werden kann:

$$|\Psi_D\rangle = \sum_{N=0}^{N_\chi} c_N |\Phi_N\rangle = \sum_{N=0}^{N_\chi} c_N \prod_{\alpha=1}^N \hat{c}_\alpha^\dagger |0\rangle. \quad (\text{D.10})$$

Nun wollen wir beweisen, dass der Zustand $|\Psi_S\rangle$

$$|\Psi_S\rangle = \sum_{N=0}^{N_\chi} c_N \prod_{\alpha=1}^N \hat{U}_\alpha^\dagger |0\rangle. \quad (\text{D.11})$$

mit den Operatoren

$$\begin{aligned} \hat{U}_\alpha^\dagger &:= \sum_{\beta=1}^{N_\chi} U_{\beta,\alpha} \hat{c}_\beta^\dagger \\ \hat{U}_\alpha &:= \sum_{\beta=1}^{N_\chi} U_{\alpha,\beta}^\dagger \hat{c}_\beta \end{aligned} \quad (\text{D.12})$$

die allgemeine Gleichung

$$\rho_{\beta,\alpha} = \langle \Psi_S | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Psi_S \rangle \quad (\text{D.13})$$

erfüllt und normiert ist. Der Zusammenhang zwischen der diagonalen Dichtematrix \mathbf{D} und der allgemeinen Dichtematrix ρ ist hierbei mit Hilfe der unitäre Matrix \mathbf{U} über

$$\rho = \mathbf{U} \mathbf{D} \mathbf{U}^\dagger \quad (\text{D.14})$$

gegeben. Es sei noch bemerkt, dass der Zustand $|\Psi_S\rangle$ aus dem Zustand $|\Psi_D\rangle$ gewonnen werden kann, wenn man einfach jeden Operator \hat{c}_α^\dagger durch $\sum_{\beta=1}^{N_\chi} U_{\beta,\alpha} \hat{c}_\beta^\dagger$ ersetzt. Dies sieht

man durch einen einfachen Vergleich von D.10, D.11 und Definition D.12.

Bevor wir nun mit dem eigentlichen Beweis von Gleichung D.13 beginnen, bereiten wir diesen mit einigen Hilfssätzen vor. Hierbei handelt es sich um Aussagen, welche man über die Operatoren D.12 treffen kann.

Lemma 1: Für den Antikommutator $[\hat{U}_\alpha, \hat{U}_\beta^\dagger]_+$ gilt

$$\hat{U}_\alpha \hat{U}_\beta^\dagger + \hat{U}_\beta^\dagger \hat{U}_\alpha = \delta_{\alpha,\beta}. \quad (\text{D.15})$$

Beweis:

$$\begin{aligned} \hat{U}_\alpha \hat{U}_\beta^\dagger &= \sum_{\gamma}^{N_x} \sum_{\delta}^{N_x} U_{\alpha,\gamma}^\dagger U_{\delta,\beta} \hat{c}_\gamma \hat{c}_\delta^\dagger \\ &= - \sum_{\gamma}^{N_x} \sum_{\delta}^{N_x} U_{\alpha,\gamma}^\dagger U_{\delta,\beta} \hat{c}_\delta^\dagger \hat{c}_\gamma + \sum_{\gamma}^{N_x} \sum_{\delta}^{N_x} U_{\alpha,\gamma}^\dagger U_{\delta,\beta} \delta_{\gamma,\delta} \\ &= - \sum_{\delta}^{N_x} U_{\delta,\beta} \hat{c}_\delta^\dagger \sum_{\gamma}^{N_x} U_{\alpha,\gamma}^\dagger \hat{c}_\gamma + \sum_{\gamma}^{N_x} U_{\alpha,\gamma}^\dagger U_{\gamma,\beta} \\ &= -\hat{U}_\beta^\dagger \hat{U}_\alpha + \delta_{\alpha,\beta} \\ &\Rightarrow \text{Behauptung} \end{aligned}$$

Folgerung 1: Es gilt

$$\hat{U}_\beta \prod_{\alpha=1}^N \hat{U}_\alpha^\dagger |0\rangle = \begin{cases} (-1)^{\beta-1} \prod_{\alpha=1; \alpha \neq \beta}^N \hat{U}_\alpha^\dagger |0\rangle & \beta \in [1, N] \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (\text{D.16})$$

Beweis: Sei zunächst $\beta \notin [1, N]$. Dann folgt durch vielfaches Anwenden von D.15:

$$\begin{aligned} \hat{U}_\beta \hat{U}_1^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger |0\rangle &= (-1)^N \hat{U}_1^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger \hat{U}_\beta |0\rangle \\ &= 0, \end{aligned}$$

da $\hat{U}_\beta |0\rangle$ verschwindet.

Sei nun $\beta \in [1, N]$. Dann ist

$$\begin{aligned}
\hat{U}_\beta \hat{U}_1^\dagger \cdots \hat{U}_{\beta-1}^\dagger \hat{U}_\beta^\dagger \hat{U}_{\beta+1}^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger |0\rangle &= -\hat{U}_1^\dagger \hat{U}_\beta \hat{U}_2^\dagger \cdots \hat{U}_{\beta-1}^\dagger \hat{U}_\beta^\dagger \hat{U}_{\beta+1}^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger |0\rangle \\
&= \hat{U}_1^\dagger \hat{U}_2^\dagger \hat{U}_\beta \cdots \hat{U}_{\beta-1}^\dagger \hat{U}_\beta^\dagger \hat{U}_{\beta+1}^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger |0\rangle \\
&= \dots \\
&= (-1)^{\beta-1} \hat{U}_1^\dagger \hat{U}_2^\dagger \cdots \hat{U}_{\beta-1}^\dagger \underbrace{\hat{U}_\beta \hat{U}_\beta^\dagger}_{=1 - \hat{U}_\beta^\dagger \hat{U}_\beta} \hat{U}_{\beta+1}^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger |0\rangle \\
&= (-1)^{\beta-1} \prod_{\alpha=1; \alpha \neq \beta}^N \hat{U}_\alpha^\dagger |0\rangle \\
&\quad - \underbrace{(-1)^{\beta-1} \hat{U}_1^\dagger \hat{U}_2^\dagger \cdots \hat{U}_{\beta-1}^\dagger \hat{U}_\beta^\dagger \hat{U}_\beta \hat{U}_{\beta+1}^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger |0\rangle}_{=0} \\
&= (-1)^{\beta-1} \prod_{\alpha=1; \alpha \neq \beta}^N \hat{U}_\alpha^\dagger |0\rangle
\end{aligned}$$

Lemma 2: Wendet man den Operator \hat{c}_β auf den Zustand $\hat{U}_1^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger |0\rangle$ an, dann gilt

$$\begin{aligned}
\hat{c}_\beta \hat{U}_1^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger |0\rangle &= \sum_{\gamma=1}^N (-1)^{(\gamma-1)} U_{\beta,\gamma} \hat{U}_1^\dagger \cdots \hat{U}_{\gamma-1}^\dagger \hat{U}_{\gamma+1}^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger |0\rangle \\
&= \sum_{\gamma=1}^N (-1)^{(\gamma-1)} U_{\beta,\gamma} \prod_{\alpha=1; \alpha \neq \gamma}^N \hat{U}_\alpha^\dagger |0\rangle
\end{aligned} \tag{D.17}$$

Beweis: Zunächst zeigen wir das

$$\hat{c}_\beta \hat{U}_\alpha^\dagger = U_{\beta,\alpha} - U_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta \tag{D.18}$$

gültig ist:

$$\hat{c}_\beta \hat{U}_\alpha^\dagger = \sum_{\gamma=1}^{N_\chi} U_{\gamma,\alpha} \underbrace{\hat{c}_\beta \hat{c}_\gamma^\dagger}_{=\delta_{\beta,\gamma} - \hat{c}_\gamma^\dagger \hat{c}_\beta} = U_{\beta,\alpha} - \sum_{\gamma=1}^{N_\chi} U_{\gamma,\alpha} \hat{c}_\gamma^\dagger \hat{c}_\beta = U_{\beta,\alpha} - U_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta.$$

Mit diesem Ergebnis erhalten wir

$$\begin{aligned}
\hat{c}_\beta \hat{U}_1^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger |0\rangle &\stackrel{D.18}{=} U_{\beta,1} \hat{U}_2^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger |0\rangle - \hat{U}_1^\dagger \hat{c}_\beta \hat{U}_2^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger |0\rangle \\
&= U_{\beta,1} \hat{U}_2^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger |0\rangle - U_{\beta,2} \hat{U}_1^\dagger \hat{U}_3^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger |0\rangle + \hat{U}_1^\dagger \hat{U}_2^\dagger \hat{c}_\beta \hat{U}_3^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger |0\rangle \\
&= \dots \\
&= \sum_{\gamma=1}^N (-1)^{(\gamma-1)} U_{\beta,\gamma} \hat{U}_1^\dagger \cdots \hat{U}_{\gamma-1}^\dagger \hat{U}_{\gamma+1}^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger |0\rangle + \underbrace{\hat{U}_1^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger \hat{c}_\beta |0\rangle}_{=0} \\
&\Rightarrow \text{Behauptung.}
\end{aligned}$$

Folgerung 2:

$$\begin{aligned} \langle 0 | \hat{U}_N \cdots \hat{U}_{\gamma+1} \hat{U}_{\gamma-1} \cdots \hat{U}_\delta \hat{U}_{\delta-1} \cdots \hat{U}_1 \hat{U}_1^\dagger \cdots \hat{U}_{\delta-1}^\dagger \hat{U}_{\delta+1}^\dagger \cdots \hat{U}_\gamma^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger | 0 \rangle = \\ \langle 0 | \left(\prod_{\alpha=1; \alpha \neq \gamma}^N \hat{U}_\alpha^\dagger \right)^\dagger \prod_{\beta=1; \beta \neq \delta}^N \hat{U}_\beta^\dagger | 0 \rangle = \delta_{\gamma, \delta}. \end{aligned} \quad (\text{D.19})$$

Sei zunächst $\delta \notin \gamma$. Vom Ausdruck

$$\langle 0 | \hat{U}_N \cdots \hat{U}_{\gamma+1} \hat{U}_{\gamma-1} \cdots \hat{U}_{\delta+1} \hat{U}_\delta \hat{U}_{\delta-1} \cdots \hat{U}_1 \hat{U}_1^\dagger \cdots \hat{U}_{\delta-1}^\dagger \hat{U}_{\delta+1}^\dagger \cdots \hat{U}_\gamma^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger | 0 \rangle \quad (\text{D.20})$$

betrachten wir zunächst nur

$$\hat{U}_1 \hat{U}_1^\dagger \cdots \hat{U}_{\delta-1}^\dagger \hat{U}_{\delta+1}^\dagger \cdots \hat{U}_\gamma^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger | 0 \rangle.$$

Ähnlich wie in D.16 gilt

$$\begin{aligned} \underbrace{\hat{U}_1 \hat{U}_1^\dagger}_{=1 - \hat{U}_1^\dagger \hat{U}_1} \hat{U}_2^\dagger \cdots \hat{U}_{\delta-1}^\dagger \hat{U}_{\delta+1}^\dagger \cdots \hat{U}_\gamma^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger | 0 \rangle &= \hat{U}_2^\dagger \cdots \hat{U}_{\delta-1}^\dagger \hat{U}_{\delta+1}^\dagger \cdots \hat{U}_\gamma^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger | 0 \rangle \\ &- \underbrace{\hat{U}_1^\dagger \hat{U}_1 \hat{U}_2^\dagger \cdots \hat{U}_{\delta-1}^\dagger \hat{U}_{\delta+1}^\dagger \cdots \hat{U}_\gamma^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger | 0 \rangle}_{=0} \end{aligned}$$

Wendet man diesen Trick $\delta - 1$ -Mal an, dann ergibt sich aus D.20

$$\langle 0 | \hat{U}_N \cdots \hat{U}_{\gamma+1} \hat{U}_{\gamma-1} \cdots \hat{U}_{\delta+1} \hat{U}_\delta \hat{U}_{\delta+1}^\dagger \cdots \hat{U}_\gamma^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger | 0 \rangle. \quad (\text{D.21})$$

Dieser Ausdruck verschwindet aufgrund von

$$\hat{U}_\delta \hat{U}_{\delta+1}^\dagger \cdots \hat{U}_\gamma^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger | 0 \rangle = 0. \quad (\text{D.22})$$

Sei nun $\gamma = \delta$. Dann gilt ähnlich wie D.16

$$\begin{aligned} \langle 0 | \hat{U}_N \cdots \hat{U}_{\gamma+1} \hat{U}_{\gamma-1} \cdots \hat{U}_1 \hat{U}_1^\dagger \cdots \hat{U}_{\gamma-1}^\dagger \hat{U}_{\gamma+1}^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger | 0 \rangle &= \\ \langle 0 | \hat{U}_N \cdots \hat{U}_{\gamma+1} \hat{U}_{\gamma-1} \hat{U}_{\gamma-1}^\dagger \hat{U}_{\gamma+1}^\dagger \cdots \hat{U}_N^\dagger | 0 \rangle &= \\ \langle 0 | 0 \rangle &= 1. \end{aligned}$$

Damit ist D.19 bewiesen.

Es folgt nun der eigentliche Beweis des nachfolgenden Satzes.

Satz 1: Sei $|\Psi_S\rangle = \sum_{k=0}^{N_\chi} c_k \prod_{\alpha=1}^k \hat{U}_\alpha^\dagger |0\rangle$. Falls ρ die Dichtematrix ist, welche durch die unitäre Matrix \mathbf{U} und die diagonale Matrix \mathbf{D} in der Form

$$\rho = \mathbf{U} \mathbf{D} \mathbf{U}^\dagger \quad (\text{D.23})$$

darstellbar ist und weiterhin

$$|c_0|^2 = 1 - D_{1,1} \quad (\text{D.24})$$

$$|c_k|^2 = D_{k,k} - D_{k+1,k+1} \quad 1 \leq k \leq N_\chi - 1 \quad (\text{D.25})$$

$$|c_{N_\chi}|^2 = D_{N_\chi, N_\chi} \quad (\text{D.26})$$

gilt, dann erfüllt $|\Psi_S\rangle$ die Gleichungen

$$\rho_{\beta,\alpha} = \langle \Psi_S | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Psi_S \rangle \quad (\text{D.27})$$

$$1 = \langle \Psi_S | \Psi_S \rangle. \quad (\text{D.28})$$

Beweis: Wir betrachten zunächst den N-Teilchenzustand $|\tilde{\Psi}^{(N)}\rangle = c_N \prod_{\mu=1}^N \hat{U}_\mu^\dagger |0\rangle$. Dann ist $\langle \tilde{\Psi}^{(N)} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \tilde{\Psi}^{(N)} \rangle$ in nachfolgender Form darstellbar:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi}^{(N)} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \tilde{\Psi}^{(N)} \rangle &= |c_N|^2 \langle 0 | \prod_{\nu=1}^N (\hat{U}_\nu) \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta \prod_{\mu=1}^N (\hat{U}_\mu^\dagger) | 0 \rangle \\ &\stackrel{\text{D.17}}{=} |c_N|^2 \sum_{\gamma=1}^N \sum_{\delta=1}^N (-1)^{\gamma-1} (-1)^{\delta-1} U_{\beta,\gamma} U_{\delta,\alpha}^\dagger \underbrace{\langle 0 | \prod_{\nu=1; \nu \neq \delta}^N (\hat{U}_\nu) \prod_{\mu=1; \mu \neq \gamma}^N (\hat{U}_\mu^\dagger) | 0 \rangle}_{\stackrel{\text{D.19}}{=} \delta_{\gamma,\delta}} \\ &= |c_N|^2 \sum_{\gamma=1}^N U_{\beta,\gamma} U_{\gamma,\alpha}^\dagger \end{aligned} \quad (\text{D.29})$$

Anmerkung: Aus $\sum_{\gamma=1}^N U_{\beta,\gamma} U_{\gamma,\alpha}^\dagger$ folgt **nicht** $\delta_{\alpha,\beta}$, da die Summation hier nur bis N geht und nicht bis N_χ .

Wir addieren nun mit Hilfe des Ergebnisses D.29 die Terme $\langle \tilde{\Psi}^{(N_\chi-1)} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \tilde{\Psi}^{(N_\chi-1)} \rangle$

und $\langle \tilde{\Psi}^{(N_\chi)} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \tilde{\Psi}^{(N_\chi)} \rangle$:

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{\Psi}^{(N_\chi-1)} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \tilde{\Psi}^{(N_\chi-1)} \rangle + \langle \tilde{\Psi}^{(N_\chi)} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \tilde{\Psi}^{(N_\chi)} \rangle &= |c_{N_\chi-1}|^2 \sum_{\gamma=1}^{N_\chi-1} U_{\beta,\gamma} U_{\gamma,\alpha}^\dagger \\
&+ |c_{N_\chi}|^2 \sum_{\gamma=1}^{N_\chi} U_{\beta,\gamma} U_{\gamma,\alpha}^\dagger \\
&= (D_{N_\chi-1, N_\chi-1} - D_{N_\chi, N_\chi}) \sum_{\gamma=1}^{N_\chi-1} U_{\beta,\gamma} U_{\gamma,\alpha}^\dagger \\
&+ D_{N_\chi, N_\chi} \sum_{\gamma=1}^{N_\chi} U_{\beta,\gamma} U_{\gamma,\alpha}^\dagger \\
&= D_{N_\chi-1, N_\chi-1} \sum_{\gamma=1}^{N_\chi-1} U_{\beta,\gamma} U_{\gamma,\alpha}^\dagger \\
&+ D_{N_\chi, N_\chi} U_{\beta, N_\chi} U_{N_\chi, \alpha}^\dagger.
\end{aligned}$$

Eine weitere Addition von $\langle \tilde{\Psi}^{(N_\chi-2)} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \tilde{\Psi}^{(N_\chi-2)} \rangle$ fñhrt zu

$$\begin{aligned}
&\langle \tilde{\Psi}^{(N_\chi-2)} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \tilde{\Psi}^{(N_\chi-2)} \rangle + \langle \tilde{\Psi}^{(N_\chi-1)} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \tilde{\Psi}^{(N_\chi-1)} \rangle + \langle \tilde{\Psi}^{(N_\chi)} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \tilde{\Psi}^{(N_\chi)} \rangle = \\
&(D_{N_\chi-2, N_\chi-2} - D_{N_\chi-1, N_\chi-1}) \sum_{\gamma=1}^{N_\chi-2} U_{\beta,\gamma} U_{\gamma,\alpha}^\dagger + D_{N_\chi-1, N_\chi-1} \sum_{\gamma=1}^{N_\chi-1} U_{\beta,\gamma} U_{\gamma,\alpha}^\dagger + D_{N_\chi, N_\chi} U_{\beta, N_\chi} U_{N_\chi, \alpha}^\dagger \\
&= D_{N_\chi-2, N_\chi-2} \sum_{\gamma=1}^{N_\chi-2} U_{\beta,\gamma} U_{\gamma,\alpha}^\dagger + D_{N_\chi-1, N_\chi-1} U_{\beta, N_\chi-1} U_{N_\chi-1, \alpha}^\dagger + D_{N_\chi, N_\chi} U_{\beta, N_\chi} U_{N_\chi, \alpha}^\dagger.
\end{aligned}$$

Daraus folgern wir

$$\begin{aligned}
\sum_{N=1}^{N_\chi} \langle \tilde{\Psi}^{(N)} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \tilde{\Psi}^{(N)} \rangle &= \sum_{\gamma=1}^{N_\chi} D_{\gamma,\gamma} U_{\beta,\gamma} U_{\gamma,\alpha}^\dagger \\
&= \sum_{\gamma=1}^{N_\chi} U_{\beta,\gamma} D_{\gamma,\gamma} U_{\gamma,\alpha}^\dagger \\
&= \rho_{\beta,\alpha},
\end{aligned}$$

womit Aussage D.27 bewiesen ist, da

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_S | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Psi_S \rangle &= \sum_{N=0}^{N_\chi} \sum_{N'=0}^{N_\chi} \langle \tilde{\Psi}^{(N')} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \tilde{\Psi}^{(N)} \rangle \\
&= \sum_{N=0}^{N_\chi} \langle \tilde{\Psi}^{(N)} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \tilde{\Psi}^{(N)} \rangle \\
&= \sum_{N=1}^{N_\chi} \langle \tilde{\Psi}^{(N)} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \tilde{\Psi}^{(N)} \rangle.
\end{aligned}$$

Im letzten Schritt haben wir verwendet, dass der Vakuumzustand nicht zur Dichtematrix beiträgt.

Für den Nachweis von D.28 betrachten wir nun

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_S | \Psi_S \rangle &= \sum_{N=0}^{N_\chi} \sum_{N'=0}^{N_\chi} \langle \tilde{\Psi}^{(N')} | \tilde{\Psi}^{(N)} \rangle \\
&= \sum_{N=0}^{N_\chi} \langle \tilde{\Psi}^{(N)} | \tilde{\Psi}^{(N)} \rangle \\
&= \sum_{N=0}^{N_\chi} |c_N|^2 \langle 0 | \left(\prod_{\beta=1}^N \hat{U}_\beta^\dagger \right)^\dagger \prod_{\alpha=1}^N \hat{U}_\alpha^\dagger | 0 \rangle \\
&= \sum_{N=0}^{N_\chi} |c_N|^2 \\
&= 1 - D_{1,1} + \sum_{N=1}^{N_\chi-1} (D_{N,N} - D_{N+1,N+1}) + D_{N_\chi,N_\chi} \\
&= 1 - D_{1,1} + \sum_{N=1}^{N_\chi-2} (D_{N,N} - D_{N+1,N+1}) + D_{N_\chi-1,N_\chi-1} \\
&\quad \vdots \\
&= 1 - D_{1,1} + D_{1,1} \\
&= 1
\end{aligned}$$

Damit ist Satz 1 bewiesen.

D.4 Ergänzung zu dem Startzustand mittels Monte-Carlo

Wir rechnen hier explizit die beiden Gleichungen 4.60 und 4.61 unter Ausnutzung von 4.63 nach.

$$\begin{aligned}
\langle \Psi'_{MC} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Psi'_{MC} \rangle &= (\langle \Psi_{L''} | + \langle \Psi_{L'} | + \langle \Psi_K | + \langle \Psi_{\in M \wedge \notin L'} |) \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha \\
&\quad * (| \Psi_{L''} \rangle + | \Psi_{L'} \rangle + | \Psi_K \rangle + | \Psi_{\in M \wedge \notin L'} \rangle) \\
&\stackrel{4.63}{=} \langle \Psi_{L''} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Psi_{L''} \rangle + \langle \Psi_{L'} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Psi_{L'} \rangle \\
&\quad + \langle \Psi_K | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Psi_K \rangle + \langle \Psi_{\in M \wedge \notin L'} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Psi_{\in M \wedge \notin L'} \rangle \\
&= \sum_{i \in L''} |\tilde{c}_i|^2 \langle \Phi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Phi_i \rangle + \sum_{i \in L'} |\tilde{c}_i|^2 \langle \Phi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Phi_i \rangle + \sum_{i \in L'} c_\nu^2 \langle \Phi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Phi_i \rangle \\
&\quad + \sum_{i \in K} |\tilde{c}_i|^2 \langle \Phi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Phi_i \rangle - \sum_{i \in K} c_\nu^2 \langle \Phi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Phi_i \rangle + \sum_{i \in M \wedge i \notin L'} c_\nu^2 \langle \Phi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Phi_i \rangle \\
&= \sum_{i \in L} |\tilde{c}_i|^2 \langle \Phi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Phi_i \rangle + \sum_{i \in M} c_\nu^2 \langle \Phi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Phi_i \rangle \\
&\quad + \sum_{i \in K} (|\tilde{c}_i|^2 - c_\nu^2) \langle \Phi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Phi_i \rangle \\
&\stackrel{4.57}{=} \sum_{i \in L} |\tilde{c}_i|^2 \langle \Phi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Phi_i \rangle + \sum_{i \in K} c_\nu^2 \langle \Phi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Phi_i \rangle \\
&\quad + \sum_{i \in K} (|\tilde{c}_i|^2 - c_\nu^2) \langle \Phi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Phi_i \rangle \\
&= \sum_{i \in L} |\tilde{c}_i|^2 \langle \Phi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Phi_i \rangle + \sum_{i \in K} |\tilde{c}_i|^2 \langle \Phi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Phi_i \rangle \\
&= \langle \Psi_{MC} | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha | \Psi_{MC} \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \Psi'_{MC} | \Psi'_{MC} \rangle &= (\langle \Psi_{L''} | + \langle \Psi_{L'} | + \langle \Psi_K | + \langle \Psi_{\in M \wedge \notin L'} |) (| \Psi_{L''} \rangle + | \Psi_{L'} \rangle + | \Psi_K \rangle + | \Psi_{\in M \wedge \notin L'} \rangle) \\
&= \langle \Psi_{L''} | \Psi_{L''} \rangle + \langle \Psi_{L'} | \Psi_{L'} \rangle + \langle \Psi_K | \Psi_K \rangle + \langle \Psi_{\in M \wedge \notin L'} | \Psi_{\in M \wedge \notin L'} \rangle \\
&= \sum_{i \in L''} |\tilde{c}_i|^2 + \sum_{i \in L'} |\tilde{c}_i|^2 + \sum_{i \in L'} c_\nu^2 + \sum_{i \in K} |\tilde{c}_i|^2 - \sum_{i \in K} c_\nu^2 + \sum_{i \in M \wedge i \notin L'} c_\nu^2 \\
&= \sum_{i \in L} |\tilde{c}_i|^2 + \sum_{i \in K} |\tilde{c}_i|^2 + \sum_{i \in M} c_\nu^2 - \sum_{i \in K} c_\nu^2 \\
&\stackrel{4.58}{=} \sum_{i \in L} |\tilde{c}_i|^2 + \sum_{i \in K} |\tilde{c}_i|^2 \\
&= \langle \Psi_{MC} | \Psi_{MC} \rangle
\end{aligned}$$

Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen

Peter E. Blöchl, Christian F. J. Walther und Thomas Pruschke
arXiv:1107.4780 (übermittelt zu PRB)

CURRICULUM VITAE

CHRISTIAN F. J. WALTHER

GESCHÄFTSADRESSE

Institut für theoretische Physik
Technische Universität Clausthal
Leibnizstr. 10
D-38678 Clausthal Zellerfeld
Deutschland
Telefon: +49-(5323)-724848
Fax: +49-(5323)-723116
Email: chrisi.walther@gmx.de
WWW: <http://www.pt.tu-clausthal.de/atp/>



PRIVATADRESSE

Treuerstrasse 27
D-38678 Clausthal
Deutschland
Telefon: +49-(5323)-718915

PERSÖNLICHE ANGABEN

Geburtsdatum: 26.12.1980
Geburtsort: Fulda
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

ABRISS DES BILDUNGSGANGES

11/2006-heute Doktorand, Technische Universität Clausthal
10/2001 - 10/2006 Studium der Physik, Technische Universität Clausthal
 Abschluss mit Auszeichnung
2003 Vordiplom

09/2006	Teilnehmer der Sommerschule “Electronic Structure Calculations and Correlated Materials”, Les Houches (Frankreich)
06/2001	Abitur an der Ferdinand-Braun-Schule Fulda Ausgezeichnet für den besten Notendurchschnitt des damaligen Abiturjahrgangs der Schule

KONFERENZEN

03/2011	“Internal meeting (DFG Resarch Unit [FOR 1346])”, Dresden
03/2010	“Symposium of the DFG Priority Program 1145”, Bad Herrenalb
08/2008	“Computational Materials Science Workshop”, Bad Münster am Stein
05/2008	“Symposium of the DFG Priority Program 1145”, Tutzing
10/2007	“2. Harzer ab initio Workshop”, Goslar
07/2007	“Fifth meeting of DFG Priority Program 1145”, Bonn
10/2006	“1. Harzer ab initio Workshop”, Clausthal-Zellerfeld

VORTRÄGE

05/2011	Local-correlations using density-matrix functionals
03/2011	Kondo-problem
09/2010	Vom Hubbardmodell zu LDA+Gutzwiller
08/2008	Correlated materials using restricted PBE0
10/2007	Implementation of restricted PBE0 with new energy independent localized orbitals
10/2006	Implementation of LDA+U in PAW

LEHRE

Clausthal, theoretische Physik

2009	Übungsbetreuung “Theoretische Physik 3: Quantenmechanik”
2008	Übungsbetreuung “Theoretische Physik 1: Klassische Mechanik”
2007	Übungsbetreuung “Mathematische Methoden für Physiker 1” Übungsbetreuung “Mathematische Methoden für Physiker 2”
2006	Übungsbetreuung “Mathematische Methoden für Physiker 2”
2005	Übungsbetreuung “Mathematische Methoden für Physiker 1”
2004	Übungsbetreuung “Theoretische Physik 2: Elektrodynamik”

PUBLIKATIONEN

Peter E. Blöchl, Christian F. J. Walther und Thomas Pruschke
arXiv:1107.4780 (übermittelt zu PRB)

Literatur

- [1] H. Ibach, H. Lüth, *Festkörperphysik*, Springer Verlag, **2001**.
- [2] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, Metal-insulator transitions, *Reviews of Modern Physics* **1998**, *70*, S. 1039.
- [3] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I, *Physical Review B* **1991**, *44*, S. 943.
- [4] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, P. Novák, Hybrid exchange-correlation energy functionals for strongly correlated electrons: Applications to transition-metal monoxides, *Physical Review B* **2006**, *74*, S. 155108.
- [5] P. Novák, J. Kunes, L. Chaput, W. E. Pickett, Exact exchange for correlated electrons, *physica status solidi (b)* **2006**, *243*, S. 559.
- [6] J. Czochralski, Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle. *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1918**, *92*, S. 219.
- [7] K. T. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Verlag Harri Deutsch, **1988**.
- [8] C. Davisson, L. H. Germer, Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel, *Physical Review* **1927**, *30*, S. 705.
- [9] C. G. Shull, J. S. Smart, Detection of Antiferromagnetism by Neutron Diffraction, *Physical Review* **1949**, *76*, S. 1256.
- [10] G. Will, Kristallstrukturanalyse und Neutronenbeugung II, *Angewandte Chemie* **1969**, *81*, S. 984.
- [11] L. de Broglie, *Recherches sur la théorie des quanta*, **1924**.
- [12] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantenmechanik 1*, de Gruyter, **1999**.
- [13] R. Jelitto, *Quantenmechanik I, Theor. Physik 4*, Aula Verlag Wiesbaden, **1993**.
- [14] T. Fließbach, *Quantenmechanik*, Spektrum Akademischer Verlag, **2000**.
- [15] W. Gerlach, O. Stern, Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **1922**, *9*, S. 349.
- [16] R. Jelitto, *Quantenmechanik II, Theor. Physik 5*, Aula Verlag Wiesbaden, **1984**.
- [17] G. E. Uhlenbeck, S. A. Goudsmit, *Naturwissenschaften* **1925**, *47*.
- [18] W. Koch, M. C. Holthausen, *A chemist's guide to density functional theory*, Wiley-VCH, **2001**.
- [19] R. Martin, *Electronic Structure*, Cambridge University Press, **2004**.

- [20] R. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford university press, **1989**.
- [21] R. McWeeny, Some Recent Advances in Density Matrix Theory, *Reviews of Modern Physics* **1960**, *32*, S. 335.
- [22] R. Dreizler, E. Gross, *Density Funktional Theory*, Springer Verlag, **1990**.
- [23] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1927**, *23*, S. 542.
- [24] E. Fermi, Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **1927**, *6*, S. 602.
- [25] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review* **1964**, *136*, B864.
- [26] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, Density Functional Theory of Electronic Structure, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, S. 12974.
- [27] M. Levy, Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1979**, *76*, S. 6062.
- [28] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review* **1965**, *140*, A1133.
- [29] C.-O. Almbladh, U. von Barth, Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues, *Physical Review B* **1985**, *31*, S. 3231.
- [30] V. I. Anisimov, *Strong coulomb correlations in electronic structure calculations*, Gordon und Breach Science Publishers, **2000**.
- [31] J Harris, R. O. Jones, The surface energy of a bounded electron gas, *Journal of Physics F: Metal Physics* **1974**, *4*, S. 1170.
- [32] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Physical Review Letters* **1980**, *45*, S. 566.
- [33] J. P. Perdew, K. Burke, Comparison shopping for a gradient-corrected density functional, *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *57*, S. 309.
- [34] T. L. Gilbert, Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials, *Physical Review B* **1975**, *12*, S. 2111.
- [35] S. Goedecker, C. J. Umrigar, Natural Orbital Functional for the Many-Electron Problem, *Physical Review Letters* **1998**, *81*, S. 866.
- [36] D. A. Mazziotti, Contracted Schrödinger equation: Determining quantum energies and two-particle density matrices without wave functions, *Physical Review A* **1998**, *57*, S. 4219.
- [37] D. A. Mazziotti, R. M. Erdahl, Uncertainty relations and reduced density matrices: Mapping many-body quantum mechanics onto four particles, *Physical Review A* **2001**, *63*, S. 042113.

- [38] A. J. Coleman, Structure of Fermion Density Matrices, *Reviews of Modern Physics* **1963**, *35*, S. 668.
- [39] R. Car, M. Parrinello, Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory, *Physical Review Letters* **1985**, *55*, S. 2471.
- [40] Griebel, Knapek, Zumbusch, Caglar, *Numerische Simulation in der Moleküldynamik*, Springer Verlag, **2004**.
- [41] D. Marx, J. Hutter, Ab initio molecular dynamics: theory and implementation, *Modern methods and algorithms of quantum chemistry ed. by J. Grotendorst NIC Series* **2000**.
- [42] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Physical Review B* **1994**, *50*, S. 17953.
- [43] P. E. Blöchl, C. J. Först, J. Schimpl, Projector augmented wave method: ab initio molecular dynamics with full wave functions, *Bull. Mater. Sci* **2003**, *26*, S. 33.
- [44] B. Arnaud, M. Alouani, All-electron projector-augmented-wave *GW* approximation: Application to the electronic properties of semiconductors, *Physical Review B* **2000**, *62*, S. 4464.
- [45] O. Bengone, M. Alouani, P. Blöchl, J. Hugel, Implementation of the projector augmented-wave LDA+U method: Application to the electronic structure of NiO, *Physical Review B* **2000**, *62*, S. 16392.
- [46] B. Amadon, F. Lechermann, A. Georges, F. Jollet, T. O. Wehling, A. I. Lichtenstein, Plane-wave based electronic structure calculations for correlated materials using dynamical mean-field theory and projected local orbitals, *Physical Review B* **2008**, *77*, S. 205112.
- [47] D. Vollhardt, *Physik Journal* **2010**, *9*.
- [48] Y. Tokura, Correlated-Electron Physics in Transition-Metal Oxides, *Physics Today* **2003**, *56*, S. 070000.
- [49] F. Aryasetiawan, O. Gunnarsson, The GW method, *Reports on Progress in Physics* **1998**, *61*, S. 237.
- [50] J. H. de Boer, E. J. W. Verwey, Semi-conductors with partially and with completely filled 3d-lattice bands, *Proceedings of the Physical Society* **1937**, *49*, S. 59.
- [51] N. F. Mott, R Peierls, Discussion of the paper by de Boer and Verwey, *Proceedings of the Physical Society* **1937**, *49*, S. 72.
- [52] N. F. Mott, The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals, *Proceedings of the Physical Society. Section A* **1949**, *62*, S. 416.
- [53] M. C. Gutzwiller, Effect of Correlation on the Ferromagnetism of Transition Metals, *Physical Review Letters* **1963**, *10*, S. 159.

- [54] J. Hubbard, Electron Correlations in Narrow Energy Bands, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1963**, 276, S. 238.
- [55] J. Kanamori, Electron Correlation and Ferromagnetism of Transition Metals, *Progress of Theoretical Physics* **1963**, 30, S. 275.
- [56] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. W. Allen, Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds, *Physical Review Letters* **1985**, 55, S. 418.
- [57] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, J. Kübler, Band theory of insulating transition-metal monoxides: Band-structure calculations, *Physical Review B* **1984**, 30, S. 4734.
- [58] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, J. L. Balduz, Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy, *Physical Review Letters* **1982**, 49, S. 1691.
- [59] L. J. Sham, M. Schlüter, Density-Functional Theory of the Energy Gap, *Physical Review Letters* **1983**, 51, S. 1888.
- [60] L. J. Sham, M. Schlüter, Density-functional theory of the band gap, *Physical Review B* **1985**, 32, S. 3883.
- [61] W. Kohn, Density-functional theory for excited states in a quasi-local-density approximation, *Physical Review Letters* **1986**, 56, S. 2219.
- [62] K. Schönhammer, O. Gunnarsson, Discontinuity of the exchange-correlation potential in density functional theory, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1987**, 20, S. 3675.
- [63] A. K. McMahan, R. M. Martin, S. Satpathy, Calculated effective Hamiltonian for La_2CuO_4 and solution in the impurity Anderson approximation, *Physical Review B* **1988**, 38, S. 6650.
- [64] O. Gunnarsson, O. K. Andersen, O. Jepsen, J. Zaanen, Density-functional calculation of the parameters in the Anderson model: Application to Mn in CdTe, *Physical Review B* **1989**, 39, S. 1708.
- [65] J. P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B* **1981**, 23, S. 5048.
- [66] A. Svane, O. Gunnarsson, Transition-metal oxides in the self-interaction-corrected density-functional formalism, *Physical Review Letters* **1990**, 65, S. 1148.
- [67] L. Hedin, New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem, *Physical Review* **1965**, 139, A796.
- [68] F. Aryasetiawan, O. Gunnarsson, Electronic Structure of NiO in the GW Approximation, *Physical Review Letters* **1995**, 74, S. 3221.
- [69] S. Massidda, A. Continenza, M. Posternak, A. Baldereschi, Band-Structure Picture for MnO Reexplored: A Model GW Calculation, *Physical Review Letters* **1995**, 74, S. 2323.

- [70] P. W. Anderson, Localized Magnetic States in Metals, *Physical Review* **1961**, *124*, S. 41.
- [71] J. F. Janak, Proof that $\frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon$ in density-functional theory, *Physical Review B* **1978**, *18*, S. 7165.
- [72] A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson, Magnetism of Correlated Systems: Beyond LDA **2001**, *580*, S. 75.
- [73] W. Metzner, D. Vollhardt, Correlated Lattice Fermions in $d = \infty$ Dimensions, *Physical Review Letters* **1989**, *62*, S. 324.
- [74] A. Georges, G. Kotliar, Hubbard model in infinite dimensions, *Physical Review B* **1992**, *45*, S. 6479.
- [75] K. Held, I. A. Nekrasov, G. Keller, V. Eyert, N. Blümer, A. K. McMahan, R. T. Scalettar, T. Pruschke, V. I. Anisimov, D. Vollhardt, Realistic investigations of correlated electron systems with LDA + DMFT, *Physica Status Solidi B Basic Research* **2006**, *243*, S. 2599.
- [76] F. Gebhard, *The Mott Metal-Insulator Transition*, Springer Verlag, **1997**.
- [77] F. Bloch, Bemerkung zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus und der elektrischen Leitfähigkeit, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **1929**, *57*, 10.1007/BF01340281, S. 545.
- [78] A. H. Wilson, The Theory of Electronic Semi-Conductors, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **1931**, *133*, S. 458.
- [79] P. W. Anderson, Absence of Diffusion in Certain Random Lattices, *Physical Review* **1958**, *109*, S. 1492.
- [80] N. Helbig, N. N. Lathiotakis, M. Albrecht, E. K. U. Gross, Discontinuity of the chemical potential in reduced-density-matrix-functional theory, *EPL (Europhysics Letters)* **2007**, *77*, S. 67003.
- [81] N. Helbig, *PHD-thesis*, **2006**.
- [82] A. Fetter, J. Walecka, *Quantum theory of many-particle systems*, McGraw-Hill, **1971**.
- [83] W. Nolting, *Grundkurs theoretische Physik 7: Viel-Teilchen-Theorie*, Springer Verlag, **2002**.
- [84] P. Dirac, *Proc. Roy. Soc.* **1927**, *114A*:243.
- [85] V. Fock, Konfigurationsraum und zweite Quantelung, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **1932**, *75*, S. 622.
- [86] P. Jordan, O. Klein, Zum Mehrkörperproblem der Quantentheorie, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **1927**, *45*, S. 751.
- [87] P. Jordan, E. Wigner, Über das Paulische Äquivalenzverbot, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **1928**, *47*, S. 631.

- [88] C. Lanczos, An Iteration Method for the Solution of the Eigenvalue Problem of Linear Differential and Integral Operators, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1950**, 45.
- [89] G. Golub, D. O’Leary, Some History of the Conjugate Gradient and Lanczos Algorithms, *SIAM Review* **1989**, 31.
- [90] P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids*, Springer Verlag, **1991**.
- [91] G. Wenisch, F. Bierbaum, *Numerische Mathematik*, Fachbuchverlag Leipzig, **2001**.
- [92] R. Haydock, V. Heine, M. J. Kelly, Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1972**, 5, S. 2845.
- [93] R Haydock, V Heine, M. J. Kelly, Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands. II, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1975**, 8, S. 2591.
- [94] E. Dagotto, A. Moreo, Improved Hamiltonian variational technique for lattice models, *Physical Review D* **1985**, 31, S. 865.
- [95] E. R. Gagliano, E. Dagotto, A. Moreo, F. C. Alcaraz, Correlation functions of the antiferromagnetic Heisenberg model using a modified Lanczos method, *Physical Review B* **1986**, 34, S. 1677.
- [96] E. R. Gagliano, C. A. Balseiro, Dynamical Properties of Quantum Many-Body Systems at Zero Temperature, *Physical Review Letters* **1987**, 59, S. 2999.
- [97] V. S. Viswanath, G. Müller, *The Recursion Method*, Springer Verlag, **1994**.
- [98] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch, **2005**.
- [99] A. Szabo, N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover, **1996**.
- [100] W. Heisenberg, Zur Theorie des Ferromagnetismus. *Z. für Physik* **1928**, 49, S. 619.
- [101] M. P. Marder, *Condensed Matter Physics*, Wiley, **2000**.
- [102] F. H. L. Essler, H. Frahm, F. Göhmann, A. Klümper, V. E. Korepin, *The One-Dimensional Hubbard Model*, Cambridge university press, **2005**.
- [103] H. Tasaki, The Hubbard model - an introduction and selected rigorous results, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1998**, 10, S. 4353.
- [104] E. H. Lieb, F. Y. Wu, Absence of Mott Transition in an Exact Solution of the Short-Range, One-Band Model in One Dimension, *Physical Review Letters* **1968**, 20, S. 1445.
- [105] J. M. Luttinger, *J. Math. Phys.* **1963**, 15, S. 609.
- [106] E. Lieb, D. Mattis, Theory of Ferromagnetism and the Ordering of Electronic Energy Levels, *Physical Review* **1962**, 125, S. 164.

- [107] M. C. Gutzwiller, Effect of Correlation on the Ferromagnetism of Transition Metals, *Physical Review* **1964**, *134*, A923.
- [108] M. C. Gutzwiller, Correlation of Electrons in a Narrow s Band, *Physical Review* **1965**, *137*, A1726.
- [109] J. Bünemann, W. Weber, Generalized Gutzwiller method for $n \geq 2$ correlated bands: First-order metal-insulator transitions, *Physical Review B* **1997**, *55*, S. 4011.
- [110] J. Bünemann, W. Weber, F. Gebhard, Multiband Gutzwiller wave functions for general on-site interactions, *Physical Review B* **1998**, *57*, S. 6896.
- [111] F. Gebhard, Gutzwiller correlated wave functions in finite dimensions d : A systematic expansion in $1/d$, *Physical Review B* **1990**, *41*, S. 9452.
- [112] W. F. Brinkman, T. M. Rice, Application of Gutzwiller's Variational Method to the Metal-Insulator Transition, *Physical Review B* **1970**, *2*, S. 4302.
- [113] X. Deng, L. Wang, X. Dai, Z. Fang, Local density approximation combined with Gutzwiller method for correlated electron systems: Formalism and applications, *Physical Review B* **2009**, *79*, S. 075114.
- [114] A. C. Hewson, *The Kondo problem to heavy fermions*, Cambridge university press, **1993**.
- [115] L. Kouwenhoven, L. Glazman, Revival of the Kondo effect, *ArXiv Condensed Matter e-prints* **2001**.
- [116] W. J. de Haas, J. de Boer, G. J. van Den Berg, The electrical resistance of gold, copper and lead at low temperatures, *Physica* **1934**, *1*, S. 1115.
- [117] J. Kondo, Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys, *Progress of Theoretical Physics* **1964**, *32*, S. 37.
- [118] P. W. Anderson, A poor man's derivation of scaling laws for the Kondo problem, *Journal of Physics C Solid State Physics* **1970**, *3*, S. 2436.
- [119] K. G. Wilson, The renormalization group: Critical phenomena and the Kondo problem, *Reviews of Modern Physics* **1975**, *47*, S. 773.
- [120] J. R. Schrieffer, P. A. Wolff, Relation between the Anderson and Kondo Hamiltonians, *Physical Review* **1966**, *149*, S. 491.
- [121] K. Yosida, Bound State Due to the $s - d$ Exchange Interaction, *Physical Review* **1966**, *147*, S. 223.
- [122] C. M. Varma, Y. Yafet, Magnetic susceptibility of mixed-valence rare-earth compounds, *Physical Review B* **1976**, *13*, S. 2950.
- [123] G. Grüner, Experimental evidence for many-body effects in dilute alloys, *Advances in Physics* **1974**, *23*.
- [124] A. Messiah, *Quantum Mechanics Vol.II*, North Holland Publ. Comp. Amsterdam, **1962**.

- [125] G. D. Mahan, *Many Particle Physics*, Springer Verlag, **2000**.
- [126] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M. J. Rozenberg, Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions, *Reviews of Modern Physics* **1996**, *68*, S. 13.
- [127] G. Kotliar, D. Vollhardt, Strongly Correlated Materials: Insights From Dynamical Mean Field Theory, *Physics Today* **2004**, *57*.
- [128] E. Müller-Hartmann, The Hubbard model at high dimensions: some exact results and weak coupling theory, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **1989**, *76*, S. 211.
- [129] M. Jarrell, Hubbard model in infinite dimensions: A quantum Monte Carlo study, *Physical Review Letters* **1992**, *69*, S. 168.
- [130] J. E. Hirsch, R. M. Fye, Monte Carlo Method for Magnetic Impurities in Metals, *Physical Review Letters* **1986**, *56*, S. 2521.
- [131] E. Gull, A. J. Millis, A. I. Lichtenstein, A. N. Rubtsov, M. Troyer, P. Werner, Continuous-time Monte Carlo methods for quantum impurity models, *Rev. Mod. Phys.* **2011**, *83*, S. 349.
- [132] M. Caffarel, W. Krauth, Exact diagonalization approach to correlated fermions in infinite dimensions: Mott transition and superconductivity, *Physical Review Letters* **1994**, *72*, S. 1545.
- [133] M. Jarrell, T. Pruschke, Magnetic and dynamic properties of the Hubbard model in infinite dimensions, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, *90*, S. 187.
- [134] T. Pruschke, D. L. Cox, M. Jarrell, Hubbard model at infinite dimensions: Thermodynamic and transport properties, *Physical Review B* **1993**, *47*, S. 3553.
- [135] T. Pruschke, R. Bulla, M. Jarrell, Low-energy scale of the periodic Anderson model, *Physical Review B* **2000**, *61*, S. 12799.
- [136] Y. Kuramoto, *Theory of heavy fermions and valence fluctuations*, T. Kasuya and T. Saso, Editors, Springer Ser. Solid State Sci. Bd. 62, Springer, **1985**.
- [137] U. Brandt, C. Mielsch, Thermodynamics and correlation functions of the Falicov-Kimball model in large dimensions, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **1989**, *75*, S. 365.
- [138] A. Georges, Strongly Correlated Electron Materials: Dynamical Mean-Field Theory and Electronic Structure, *AIP Conference Proceedings* **2004**, *715*, S. 3.
- [139] V. Anisimov, Y. Izyumov, *Electronic Structure of Strongly Correlated Materials*, Springer Verlag, **2010**.
- [140] R. Zitzler, T. Pruschke, R. Bulla, Magnetism and phase separation in the ground state of the Hubbard model, *European Physical Journal B* **2002**, *27*, S. 473.

- [141] V. I. Anisimov, A. I. Poteryaev, M. A. Korotin, A. O. Anokhin, G. Kotliar, First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: dynamical mean-field theory, *Journal of Physics Condensed Matter* **1997**, *9*, S. 7359.
- [142] Y. Nagaoka, Ferromagnetism in a Narrow, Almost Half-Filled s Band, *Phys. Rev.* **1966**, *147*, S. 392.
- [143] T. Obermeier, T. Pruschke, J. Keller, Ferromagnetism in the large- U Hubbard model, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, R8479.
- [144] M. Ulmke, Ferromagnetism in the Hubbard model on fcc-type lattices, *European Physical Journal B* **1998**, *1*, S. 301.
- [145] E. J. Baerends, O. V. Gritsenko, A Quantum Chemical View of Density Functional Theory, *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101*, S. 5383.
- [146] A. D. Becke, A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, S. 1372.
- [147] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, S. 5648.
- [148] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields, *The Journal of Physical Chemistry*, *98*, S. 11623.
- [149] C. Franchini, V. Bayer, R. Podloucky, J. Paier, G. Kresse, Density functional theory study of MnO by a hybrid functional approach, *Physical Review B* **2005**, *72*, S. 045132.
- [150] J. Paier, M. Marsman, G. Kresse, Why does the B3LYP hybrid functional fail for metals?, *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *127*, S. 024103.
- [151] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, S. 8207.
- [152] M. Marsman, J. Paier, A. Stroppa, G. Kresse, Hybrid functionals applied to extended systems, *Journal of Physics Condensed Matter* **2008**, *20*, S. 064201.
- [153] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing, *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *104*, S. 1040.
- [154] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations, *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *105*, S. 9982.
- [155] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, J. Zaanen, Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators, *Physical Review B* **1995**, *52*, S. 5467.
- [156] F. Jollet, G. Jomard, B. Amadon, J. P. Crocombette, D. Torumba, Hybrid functional for correlated electrons in the projector augmented-wave formalism: Study of multiple minima for actinide oxides, *Physical Review B* **2009**, *80*, S. 235109.

- [157] X. Gonze, J. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J. Y. Raty, D. C. Allan, First-principles computation of material properties: the ABINIT software project, *Computational Materials Science* **2002**, 25, S. 478.
- [158] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Medsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Techn. Universität Wien, Austria, 2001)*.
- [159] A. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, **2007**.
- [160] P. A. Cox, *Transition Metal Oxides*, Oxford University Press, **2010**.
- [161] J. Dunitz, L. Orgel, Electronic properties of transition-metal oxides-I: Distortions from cubic symmetry, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1957**, 3, S. 20.
- [162] J. W. Anthony, *Handbook of Mineralogy: Halides, hydroxides, oxides*, Mineral Data Publishing, **1997**.
- [163] N. C. Tombs, H. P. Rooksby, Structure of Monoxides of some Transition Elements at Low Temperatures, *Nature* **1950**, 165, S. 442.
- [164] C. A. McCammon, L.-G. Liu, The effects of pressure and temperature on nonstoichiometric wüstite, Fe_xO : The iron-rich phase boundary, *Physics and Chemistry of Minerals* **1984**, 10, S. 106.
- [165] H. Fjellvag, B. C. Hauback, T. Vogt, S. Stolen, Monoclinic nearly stoichiometric wüstite at low temperatures, *American Mineralogist* **2002**, 87, S. 347.
- [166] W. L. Roth, Magnetic Structures of MnO, FeO, CoO, and NiO, *Physical Review* **1958**, 110, S. 1333.
- [167] P. D. Battle, A. K. Cheetham, The magnetic structure of non-stoichiometric ferrous oxide, *Journal of Physics C Solid State Physics* **1979**, 12, S. 337.
- [168] J. van Elp, *Ph.D. thesis*, University of Groningen, **1991**.
- [169] I. Balberg, H. L. Pinch, The optical absorption of iron oxides, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1978**, 7, S. 12.
- [170] P. S. Bagus, C. R. Brundle, T. J. Chuang, K. Wandelt, Width of the d -Level Final-State Structure Observed in the Photoemission Spectra of Fe_xO , *Physical Review Letters* **1977**, 39, S. 1229.
- [171] P. Wei, Z. Q. Qi, Insulating gap in the transition-metal oxides: A calculation using the local-spin-density approximation with the on-site Coulomb U correlation correction, *Physical Review B* **1994**, 49, S. 10864.
- [172] C. B. C., N. M. G., *Ceramic materials: science and engineering*, Springer Science, **2007**.
- [173] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides*, VCH Verlagsgesellschaft, **1996**.

- [174] L. Pauling, S. B. Hendricks, The crystal structures of hematite and corundum, *Journal of the American Chemical Society* **1925**, *47*, S. 781.
- [175] L. W. Finger, R. M. Hazen, Crystal structure and isothermal compression of Fe₂O₃, Cr₂O₃, and V₂O₃ to 50 kbars, *Journal of Applied Physics* **1980**, *51*, S. 5362.
- [176] G. Dräger, W. Czolbe, J. A. Leiro, High-energy-spectroscopy studies of a charge-transfer insulator: X-ray spectra of α -Fe₂O₃, *Physical Review B* **1992**, *45*, S. 8283.
- [177] A. Fujimori, M. Saeki, N. Kimizuka, M. Taniguchi, S. Suga, Photoemission satellites and electronic structure of Fe₂O₃, *Physical Review B* **1986**, *34*, S. 7318.
- [178] R. J. Lad, V. E. Henrich, Photoemission study of the valence-band electronic structure in Fe_xO, Fe₃O₄, and α -Fe₂O₃ single crystals, *Physical Review B* **1989**, *39*, S. 13478.
- [179] S. Mochizuki, Electrical conductivity of α -Fe₂O₃, *Phys. Status Solidi A* **1977**, *41*, S. 591.
- [180] H. Chow, F. Keffer, Soft surface magnons and the first-order magnetic phase transitions in antiferromagnetic hematite, *Physical Review B* **1974**, *10*, S. 243.
- [181] L. M. Levinson, Temperature Dependence of the Weak Ferromagnetic Moment of Hematite, *Physical Review B* **1971**, *3*, S. 3965.
- [182] L. M. Sandratskii, J. Kübler, Role of Orbital Polarization in Weak Ferromagnetism, *Physical Review Letters* **1996**, *76*, S. 4963.
- [183] C. W. Searle, G. W. Dean, Temperature and Field Dependence of the Weak Ferromagnetic Moment of Hematite, *Physical Review B* **1970**, *1*, S. 4337.
- [184] E. Kren, P. Szabo, G. Konczos, Neutron diffraction studies on the (1-x) Fe₂O₃ - xRh₂O₃ system, *Physics Letters* **1965**, *19*, S. 103.
- [185] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, J. Hafner, First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite, *Physical Review B* **2004**, *69*, S. 165107.
- [186] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Physical Review B* **1993**, *47*, S. 558.
- [187] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium, *Physical Review B* **1994**, *49*, S. 14251.
- [188] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational Materials Science* **July 1996**, *6*, S. 15.
- [189] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B* **1999**, *59*, S. 1758.
- [190] M. Punkkinen, K. Kokko, W. Hergert, I. Väyrynen, Fe₂O₃ within the LSDA+U approach, *Journal of Physics Condensed Matter* **1999**, *11*, S. 2341.

- [191] M. Catti, G. Valerio, R. Dovesi, Theoretical study of electronic, magnetic, and structural properties of α -Fe₂O₃ (hematite), *Physical Review B* **1995**, *51*, S. 7441.
- [192] L. M. Sandratskii, M. Uhl, J. Kübler, Band theory for electronic and magnetic properties of α -Fe₂O₃, *Journal of Physics Condensed Matter* **1996**, *8*, S. 983.
- [193] J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, Automotive catalytic converters: current status and some perspectives, *Catalysis Today* **2003**, *77*, Fundamentals of Catalysis and Applications to Environmental Problems, S. 419.
- [194] G. A. Deluga, J. R. Salge, L. D. Schmidt, X. E. Verykios, Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming, *Science* **2004**, *303*, S. 993.
- [195] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, Active Nonmetallic Au and Pt Species on Ceria-Based Water-Gas Shift Catalysts, *Science* **2003**, *301*, S. 935.
- [196] N. V. Skorodumova, R. Ahuja, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson, B. I. Lundqvist, Electronic, bonding, and optical properties of CeO₂ and Ce₂O₃ from first principles, *Physical Review B* **2001**, *64*, S. 115108.
- [197] S. Fabris, S. de Gironcoli, S. Baroni, G. Vicario, G. Balducci, Taming multiple valency with density functionals: A case study of defective ceria, *Physical Review B* **2005**, *71*, S. 041102.
- [198] C. Loschen, J. Carrasco, K. M. Neyman, F. Illas, First-principles LDA+U and GGA+U study of cerium oxides: Dependence on the effective U parameter, *Physical Review B* **2007**, *75*, S. 035115.
- [199] P. J. Hay, R. L. Martin, J. Uddin, G. E. Scuseria, Theoretical study of CeO₂ and Ce₂O₃ using a screened hybrid density functional, *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, S. 034712.
- [200] J. L. F. D. Silva, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, V. Bayer, G. Kresse, Hybrid functionals applied to rare-earth oxides: The example of ceria, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **2007**, *75*, S. 045121.
- [201] L. Gerward, J. S. Olsen, L. Petit, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, A. Svane, Bulk modulus of CeO₂ and PrO₂—An experimental and theoretical study, *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, *400*, S. 56.
- [202] L. Gerward, J. S. Olsen, Powder diffraction analysis of cerium dioxide at high pressure, *Powder Diffraction* **1993**, *8*, S. 127.
- [203] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, *Solid State Ionics* **2000**, *129*, S. 63.
- [204] E. Wuilloud, B. Delley, W. D. Schneider, Y. Baer, Wuilloud et al. Respond, *Physical Review Letters* **1984**, *53*, S. 2519.
- [205] A. Prokofiev, A. Shelykh, B. Melekh, Periodicity in the band gap variation of Ln₂X₃ (X = O, S, Se) in the lanthanide series, *Journal of Alloys and Compounds* **1996**, *242*, S. 41.

- [206] H. Pinto, M. H. Mintz, M. Melamud, H. Shaked, Neutron diffraction study of Ce_2O_3 , *Physics Letters A* **1982**, 88, S. 81.
- [207] H. Baernighausen, G. Schiller, Crystal structure of A- Ce_2O_3 , *Journal Less-Common Metals* **1985**, 110, S. 385.
- [208] K. Gschneidner, L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North-Holland, **1988**.
- [209] G. Kresse, P. Blaha, J. L. F. Da Silva, M. V. Ganduglia-Pirovano, Comment on Taming multiple valency with density functionals: A case study of defective ceria, *Physical Review B* **2005**, 72, S. 237101.
- [210] A. M. K. Müller, Explicit approximate relation between reduced two- and one-particle density matrices, *Physics Letters A* **1984**, 105, S. 446.
- [211] L. Verlet, Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, *Physical Review* **1967**, 159, S. 98.
- [212] L. Verlet, Computer Experiments on Classical Fluids. II. Equilibrium Correlation Functions, *Physical Review* **1968**, 165, S. 201.
- [213] J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, H. J. C. Berendsen, Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes, *Journal of Computational Physics* **1977**, 23, S. 327.
- [214] W. Dahmen, A. Reusken, *Numerik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*, Springer Verlag, **2006**.
- [215] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science, **1987**.
- [216] A. Sutton, *Elektronische Struktur in Materialien*, VCH, **1996**.
- [217] Greiner, Reinhardt, *Field Quantization*, Springer, **1996**.
- [218] W. Nolting, *Grundkurs theoretische Physik 6: Statistische Physik*, Springer Verlag, **2002**.
- [219] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt-Saunders, **1976**.
- [220] M. Born, T. von Karman, *Physikalische Zeitschrift* **1912**, 13, S. 297.
- [221] F. Bloch, Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **1929**, 52, S. 555.
- [222] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, de Gruyter, **2002**.

Is reduced-density-matrix functional theory a suitable vehicle to import explicit correlations into density-functional calculations?

Peter E. Blöchl* and Christian F. J. Walther

*Institute for Theoretical Physics, Clausthal University of Technology,
Leibnizstr. 10, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany*

Thomas Pruschke

*Institut für Theoretische Physik, Georg-August-Universität Göttingen,
Friedrich-Hund-Platz 1, 37077 Göttingen, Germany*

(Dated: July 26, 2011)

A variational formulation for the calculation of interacting fermion systems based on the density-matrix functional theory is presented. Our formalism provides for a natural integration of explicit many-particle effects into standard density-functional-theory based calculations and it avoids ambiguities of double-counting terms inherent to other approaches. Like the dynamical mean-field theory, we employ a local approximation for explicit correlations. Aiming at the ground state only, trade some of the complexity of Green's function based many-particle methods against efficiency. Using short Hubbard chains as test systems we demonstrate that the method captures ground state properties, such as left-right-correlation, beyond those accessible by mean-field theories.

PACS numbers: 71.15.-m, 71.10.Fd, 71.27.+a

Keywords: Density functional theory, reduced-density-matrix functional theory, local approximation, Hubbard model

I. INTRODUCTION

One of the most successful theories in solid-state physics is the density-functional theory (DFT)^{1,2}. Its present implementations predict properties of materials with an accuracy, which makes it a standard tool for material scientists both in fundamental research and in industry.

One of the major deficiencies of currently available density functionals is the description of materials with strong electron correlations. Strong electron correlations develop when the interaction between the electrons dominates over the kinetic energy. While the kinetic energy favors delocalized electron states and well-defined energy bands in reciprocal space, strong interactions may lead to a complete breakdown of the band picture.

Strongly correlated materials often contain 3d transition-metal elements or rare-earth elements with partially filled f-electron shells. The d- and f-electrons are on the one hand localized core-like states, but, on the other hand, they are located energetically in the region of valence states. Thus, their nature is right at the border between localized and delocalized behavior.

Strong correlations are responsible for a wealth of new properties with potential technological relevance. Among them are heavy-fermion systems³, Mott insulators and the Mott-Hubbard metal-insulator transition (MHMIT)⁴, high-temperature superconductors⁵ and the colossal magnetoresistance⁶. More recently, the vicinity to phase transitions in those systems has opened the field of quantum criticality⁷.

It is a fascinating challenge to unravel the underlying mechanisms behind these phenomena and eventually to rationally design applications exploiting them. A theo-

retical treatment of these systems, however, turns out to be a rather big challenge and has been at the frontier of research in condensed matter physics since nearly half a century.⁴ The use of explicit many-body tools is nearly impossible for complex materials like perovskites. Therefore, the many-body community tries to identify the minimal set of degrees of freedom relevant for the physical properties and sets up a model hamiltonian for these degrees of freedom. The best known of these models is the Hubbard model^{8–10}, which has been the working horse for correlation effects in transition metal compounds for almost 50 years.

A first attempt to combine DFT with techniques from many-body theory was made with the GW method¹¹, which supplements DFT with certain classes of Feynman diagrams. While the GW scheme was applied to semiconductors with some success¹¹, it still fails to describe the physics of the MHMIT.

A partial success along this line was achieved by the so-called LDA+U approach, which complements the density functionals by Hartree-Fock type local correlations¹². Hybrid density functionals¹³, which replace part of the exchange energy with the exact non-local exchange energy, capture essentially the same physics. These functionals lead to a large improvement of the band gaps, and transition-metal oxides appear correctly as antiferromagnetic charge-transfer insulators, where conventional GGA-type functionals erroneously predict metals or a small d-d band gap.¹⁴ It is, however, important to emphasize that within LDA+U one can only describe materials with ordered ground states satisfactorily, while the MHMIT in the paramagnetic state, as in V₂O₃, cannot be explained with this method.

A quantum leap in the understanding of the MHMIT

was achieved by the invention of the dynamical mean-field theory (DMFT)¹⁵, which provides an efficient and reliable tool to approximately solve the correlation problem for Hubbard type models with local interactions⁴. DMFT keeps the local dynamics intact, which turns out to be essential for the MMIT. Hence, this theory can actually describe the competition between the Fermi liquid and the interaction driven insulator^{15,16}, and also allows for the inclusion of ordered phases beyond standard Hartree theory^{17–19}. The price to pay is the neglect of non-local physics and that DMFT fails to capture phenomena like unconventional superconductivity or quantum criticality based on spatial fluctuations⁷. Note, however, that these effects can be re-included to a certain extent by extending the original theory²⁰.

Rather soon it was realized, that the DMFT can be combined with DFT in a fashion similar to GW.^{21–23} Indeed, early successes of the method comprise the proper description of spectral properties of (Sr,Ca)VO₃, the MMIT in V₂O₃, the energetics of the volume collapse in cerium²³, and the lattice properties of plutonium²⁴, to name a few.

However, as the DMFT is model-hamiltonian based, it requires the definition of a Hubbard model prior to its application. This means, that one needs to extract from DFT (i) the hopping parameters of the Hubbard model and (ii) the local Coulomb parameters. Both are highly ill-defined quantities, because the results strongly depend on the basis set and the sub-manifold of orbitals taken into account. Here, a large effort has been put forward during the past years to define a fairly universal interface between the wave-function based DFT and the Green function based DMFT^{25–29}.

Besides these technical problems, there are further caveats of the method. Firstly, the DFT does already include certain correlation effects. These have to be “subtracted” from the DFT prior to the calculation of tight-binding and interaction parameters to avoid double-counting in the DMFT calculation. This subtle aspect is one of the most challenging problems in the combination of DFT and DMFT so far, because nobody knows to what extent and in what form in the diagrammatic language correlations effects are included in DFT and how to actually properly remove them²².

Secondly, within a many-body formulation, the interactions within the subspace of the correlated orbitals will be screened by the other electronic degrees of freedom in the spirit of GW³⁰. This means, that the actual interactions become retarded. This poses a serious challenge for the computational tools necessary to solve the effective quantum impurity model arising within DMFT.

And last, but not least, the combination of DFT and DMFT cannot be put rigorously on a variational basis. One can, in principle, formulate an extremal principle^{22,25} involving both wave function for DFT and Green functions for DMFT, but the actual connection between these two worlds and a proper subtraction of double counting terms is not obvious.

Therefore, a method, which is fully variational and allows to include both correlations as they are described by conventional density functionals and a reasonable and controlled approximation for strong local correlations, is clearly desirable. The aim of this paper is to propose such an approach. The guiding idea is to reformulate the variational problem in terms of the one-particle density matrix, which is known as reduced-density-matrix functional theory (rDMFT). This problem is of the same complexity as a complete many-particle calculation. Therefore we introduce a local approximation to avoid the dimensional bottleneck.

The origin of rDMFT goes back to Gilbert’s theorem³¹. Gilbert proved that every ground-state observable can be written as a functional of the one-particle density matrix. Analogously to the development in the field of density-functional theory, research is directed towards the formulation of approximate density-matrix functionals. Most applications use a variation of Müller’s functional^{32–37}. Recent functionals have been able to describe the Mott band gap of transition metal oxides within a non-magnetic description³⁷, while density functionals tend to form antiferromagnets instead. This problem is related to the broken-symmetry states of DFT.

In this paper, we explore the main principles of the method. We do not yet approach the question on how to exploit the local nature of the interaction in the Anderson impurity models.

The paper is organized as follows. In the following section II, we present the formulation of the theory in detail. In section III, we sketch the evaluation of the reduced-density-matrix functional using a dynamical optimization similar to the Car-Parrinello method³⁸. The workings of our theory will be explored in section IV, where its results for short Hubbard chains are compared with rigorous many-particle calculations.

II. THEORETICAL FOUNDATIONS

A. Notation

While our goal is to incorporate many-particle effects into a general electronic structure method such as the projector augmented-wave (PAW) method³⁹, the first step will be to map the electronic structure onto a basis set of local spin orbitals $\chi_\alpha(\vec{r}, \sigma) = \langle \vec{r}, \sigma | \chi_\alpha \rangle$. The spin coordinate $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ can assume the values spin-up and spin-down. Each orbital is a two-component spinor, even though we may choose the orbitals such that they only have one non-zero spin component.

In order to decompose an arbitrary one-particle wave function $|\psi\rangle$ into the contribution of the orbitals $|\chi_\alpha\rangle$ according to

$$|\psi\rangle = \sum_{\alpha} |\chi_\alpha\rangle \langle \pi_\alpha | \psi \rangle, \quad (1)$$

we introduce so-called projector states $|\pi_\alpha\rangle$. The projector states $\pi_\alpha(\vec{r}, \sigma) = \langle \vec{r}, \sigma | \pi_\alpha \rangle$ obey the bi-orthogonality condition

$$\langle \pi_\alpha | \chi_\beta \rangle = \delta_{\alpha, \beta}. \quad (2)$$

The identity Eq. 1 is valid whenever the wave function can be expanded completely into the orbital set. For a complete orthonormal basis set of local orbitals, the projector states can also be chosen identical to the local orbitals. However, in the most general form, the projector functions differ from the orbitals.

The projector states $|\pi_\alpha\rangle$ are conceptually related to the projector functions of the PAW method³⁹. They differ from those used for the augmentation, because they provide the amplitudes of the local orbitals instead of partial waves amplitudes provided by the latter. However, in the PAW method the projector states $|\pi_\alpha\rangle$ for the local orbitals are naturally constructed as superposition of the projector states for the partial waves.

The creation and annihilation operators in terms of local orbitals can be expressed by the field operators $\hat{\psi}(\vec{r}, \sigma)$ and $\hat{\psi}^\dagger(\vec{r}, \sigma)$ via

$$\hat{c}_\alpha^\dagger = \sum_\sigma \int d^3r \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}, \sigma) \pi_\alpha(\vec{r}, \sigma) \quad (3)$$

$$\hat{c}_\alpha = \sum_\sigma \int d^3r \pi_\alpha^*(\vec{r}, \sigma) \hat{\psi}(\vec{r}, \sigma). \quad (4)$$

The back transform is

$$\hat{\psi}^\dagger(\vec{r}, \sigma) = \sum_\alpha \chi_\alpha^*(\vec{r}, \sigma) \hat{c}_\alpha^\dagger \quad (5)$$

$$\hat{\psi}(\vec{r}, \sigma) = \sum_\alpha \hat{c}_\alpha \chi_\alpha(\vec{r}, \sigma). \quad (6)$$

Creation and annihilation operators obey the anti-commutator relation

$$[\hat{c}_\alpha^\dagger, \hat{c}_\beta]_+ = \langle \pi_\alpha | \pi_\beta \rangle \quad (7)$$

$$[\hat{c}_\alpha^\dagger, \hat{c}_\beta^\dagger]_+ = 0 \quad (8)$$

$$[\hat{c}_\alpha, \hat{c}_\beta]_+ = 0. \quad (9)$$

Note, that the anti-commutator between creators and annihilators, i.e. the overlap between projector states, is not necessarily equal to $\delta_{i,j}$. This is due to our generalization to non-orthonormal local orbitals.

The Hamilton operator is given by

$$\hat{H} = \hat{h} + \hat{W}, \quad (10)$$

where \hat{h} is the one-particle part of the Hamilton operator, containing kinetic energy and external potential. \hat{W} is the Coulomb repulsion between the electrons.

The non-interacting Hamiltonian

$$\hat{h} = \sum_{\alpha, \beta} h_{\alpha, \beta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta \quad (11)$$

has the matrix elements

$$h_{\alpha, \beta} = \langle \chi_\alpha | \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + \hat{V}_{ext} | \chi_\beta \rangle. \quad (12)$$

The interaction energy has the form

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} W_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\delta \hat{c}_\gamma \quad (13)$$

with the matrix elements

$$W_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} = \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3r \int d^3r' \times \frac{e^2 \chi_\alpha^*(\vec{r}, \sigma) \chi_\beta^*(\vec{r}', \sigma') \chi_\gamma(\vec{r}, \sigma) \chi_\delta(\vec{r}', \sigma')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (14)$$

Note the order of the indices of $W_{\alpha, \beta, \gamma, \delta}$ in Eqs. 13 and 14.

B. Reduced-density-matrix-functional theory

As shown by Gilbert³¹, every ground-state property of an electron gas can be expressed as functional of a one-particle reduced density matrix. Let us review the basis of the theory:

The ground-state energy for a given external potential can be written as

$$E(\mathbf{h}) = \min_{|\Phi\rangle, \mathcal{E}} \left(\langle \Phi | \sum_{\alpha, \beta} h_{\alpha, \beta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta + \hat{W} | \Phi \rangle - \mathcal{E} (\langle \Phi | \Phi \rangle - 1) \right). \quad (15)$$

The minimization is performed over all fermionic many-particle wave functions $|\Phi\rangle$. \mathcal{E} is the Lagrange multiplier for the normalization constraint of the wave function. The particle number is not restricted and the Fermi level is placed at the energy zero: that is, we implicitly employ a grand-canonical description for the electrons: Electrons are taken from some vacuum level that defines our energy zero and added to the system as long as this addition lowers the total energy.

Let us perform a Legendre transform of the total energy, Eq. 15, with respect to the one-particle Hamiltonian \mathbf{h} .

$$F^{\hat{W}}(\boldsymbol{\rho}) = \min_{\mathbf{h}} [E(\mathbf{h}) - \text{Tr}(\mathbf{h}\boldsymbol{\rho})]. \quad (16)$$

The minimum condition of Eq. 16 with respect to \mathbf{h} ,

$$\rho_{\alpha, \beta}(\mathbf{h}) = \frac{\partial E}{\partial h_{\beta, \alpha}} = \langle \Phi | \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha | \Phi \rangle, \quad (17)$$

identifies the conjugate variable $\boldsymbol{\rho}$ with the one-particle reduced density matrix of the ground state $|\Phi\rangle$ of the Hamiltonian $\hat{h} + \hat{W}$.

The result of the Legendre transform is the reduced-density-matrix functional

$$F^{\hat{W}}(\rho) = \min_{|\Phi\rangle, \mathbf{h}, \mathcal{E}} \left[\langle \Phi | \hat{W} | \Phi \rangle + \sum_{\alpha, \beta} h_{\alpha, \beta} (\langle \Phi | \hat{c}_{\alpha}^{\dagger} \hat{c}_{\beta} | \Phi \rangle - \rho_{\beta, \alpha}) - \mathcal{E} (\langle \Phi | \Phi \rangle - 1) \right]. \quad (18)$$

The reduced-density-matrix functional $F^{\hat{W}}[\rho]$ is universal in the sense that it is an intrinsic property of the interacting electron gas and that it is independent of the external potential. We introduced the interaction \hat{W} as superscript in the notation for the reduced-density-matrix functional because we will use different interactions in the course of this paper.

The one-particle Hamiltonian \mathbf{h} required in Eq. 16 to produce a specified density matrix ρ is obtained, up to the different sign, as derivative of the density-matrix functional with respect to the density matrix, namely as

$$h_{\alpha, \beta}(\rho) = -\frac{\partial F^{\hat{W}}}{\partial \rho_{\beta, \alpha}}. \quad (19)$$

The range of allowed arguments ρ for the universal functional is only a subset of all hermitian matrices in the one-particle Hilbert space. The range is limited to the matrices that can be constructed by Eq. 17 with any fermionic many-particle state $|\Phi\rangle$ from the Fock space. Matrices of this form are called N-representable⁵²

According to a theorem due to Coleman⁴⁰, the eigenvalues of all N-representable matrices lie between zero and one and all matrices with eigenvalues between zero and one are N-representable.

The eigenstates $|\psi_n\rangle$ of the one-particle reduced density matrix are called natural orbitals⁴¹ and the eigenvalues f_n are their occupations. The one-particle density matrix expressed in terms of natural orbitals and occupations is given by

$$\rho_{\alpha, \beta} = \sum_n \langle \pi_{\alpha} | \psi_n \rangle f_n \langle \psi_n | \pi_{\beta} \rangle. \quad (20)$$

Hence, the total energy can be expressed by a Legendre back-transform as

$$E(\mathbf{h}) = \min_{\{|\psi_n\rangle, x_n, \Lambda_{n,m}\}} \left[F^{\hat{W}} \left(\left\{ \sum_n \langle \pi_{\alpha} | \psi_n \rangle f(x_n) \langle \psi_n | \pi_{\beta} \rangle \right\} \right) + \sum_{n, \alpha, \beta} \langle \pi_{\alpha} | \psi_n \rangle f(x_n) \langle \psi_n | \pi_{\beta} \rangle h_{n, m} - \sum_{n, m} \Lambda_{n, m} (\langle \psi_n | \psi_m \rangle - \delta_{m, n}) \right]. \quad (21)$$

In order to respect the limited range of values for the occupations we introduce the transformation $f(x) = \sin^2(\frac{\pi}{2}x)$ from an unrestricted real variable x to the interval $[0, 1]$. The $\Lambda_{n, m}$ are the Lagrange multipliers for the orthonormality constraint of the natural orbitals.

Starting from the basic formulation of reduced-density-matrix-functional theory, the usual route taken is to find and explore approximate but analytic expressions for the density-matrix functional. We follow a different route, namely to determine the functional on the fly using the explicit constrained-search method of Levy⁴².

C. Local approximation

Up to now, the formulation has been exact. However, the evaluation of the density-matrix functional using the constrained search algorithm⁴² requires the solution of a full many-particle problem. Because the many-particle Hilbert space grows exponentially with system size, we introduce approximations that avoid this dimensional bottleneck.

To this end, we introduce clusters \mathcal{C}_R of orbitals for which the correlations will be treated explicitly. Such a cluster may include all orbitals from the d- or f-electron shell of an atom; alternatively, it may include all orbitals centered on a single atom, or it may include all or a certain subset of orbitals from several atoms. In analogy to the Anderson impurity model, we will refer to these clusters in the following as "impurities".

Besides the full interaction of Eq. 13, we introduce a local interaction \hat{W}_{loc} . Two electrons interact with the local interaction only if both reside on the same impurity, i.e. in the same cluster \mathcal{C}_R of correlated orbitals.

$$\hat{W}_{\text{loc}} = \sum_R \hat{W}_R \quad (22)$$

$$\hat{W}_R := \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta \in \mathcal{C}_R} W_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \hat{c}_{\alpha}^{\dagger} \hat{c}_{\beta}^{\dagger} \hat{c}_{\delta} \hat{c}_{\gamma}. \quad (23)$$

Such an interaction is well-known in model-based studies of interaction effects. For example, the Hubbard model uses an interaction of this form.⁸⁻¹⁰

In order to establish the link between DFT and DMFT, let us also introduce an approximate density-matrix-functional $F_{DFT}^{\hat{W}}[\rho]$ calculated from a density functional as

$$F_{DFT}^{\hat{W}}[\rho] := \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2 n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n(\vec{r})], \quad (24)$$

where $n(\vec{r}) := \sum_{\alpha, \beta} \rho_{\alpha, \beta} \chi_{\beta}^*(\vec{r}) \chi_{\alpha}(\vec{r})$ is the electron density.

With the approximate functional from Eq. 24, the density-matrix functional with the full interaction can be written in the form $F^{\hat{W}} = F_{DFT}^{\hat{W}} + (F^{\hat{W}} - F_{DFT}^{\hat{W}})$, i.e. as DFT plus a correction describing many-particle effects explicitly. Irrespective of the choice of the density functional in Eq. 24, this form of the functional is exact, because it simply adds and subtracts the same term to and from the full functional $F^{\hat{W}}$.

The first approximation of our theory is to replace the interaction in the correction term with the sum of local

interactions

$$F^{\hat{W}} \approx F_{DFT}^{\hat{W}} + \left(F^{\sum_R \hat{W}_R} - F_{DFT}^{\sum_R \hat{W}_R} \right). \quad (25)$$

On this level, the theory describes interactions on the impurities with the full functional, while the non-local parts of the Coulomb interaction are captured on the DFT level.

The second approximation of our theory is to replace the correction term in Eq. 25 by a sum of local correction terms

$$F^{\hat{W}} \approx F_{DFT}^{\hat{W}} + \sum_R \left(F^{\hat{W}_R} - F_{DFT}^{\hat{W}_R} \right). \quad (26)$$

In this approximation, the environment of each cluster is

replaced by a non-interacting electron gas. Each term $F^{\hat{W}_R}$ has precisely the structure of a so-called multi-orbital single-impurity Anderson model.⁴³

For the sake of completeness, let us quote the error term for the approximation of Eqs. 25 and 26,

$$\Delta F^{\hat{W}} = \left(F^{\hat{W}} - \sum_R F^{\hat{W}_R} \right) - \left(F_{DFT}^{\hat{W}} - \sum_R F_{DFT}^{\hat{W}_R} \right). \quad (27)$$

With Eq. 26 we obtain, after including the particle-number constraint, the following expression for the total energy.

$$\begin{aligned} \bar{E}[\hat{V}_{ext}, N] = & \min_{\{\psi_n, x_n\}} \left\{ \sum_n f(x_n) \langle \psi_n | \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + \hat{V}_{ext} | \psi_n \rangle + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{e^2 n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n(\vec{r})] \right. \\ & + \sum_R \left\{ F^{\hat{W}_R} \left[\langle \pi_\alpha | \psi_n \rangle f(x_n) \langle \psi_n | \pi_\beta \rangle \right] - \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{e^2 n_R^\chi(\vec{r}) n_R^\chi(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} - E_{xc}^{\hat{W}_R}[n^\chi(\vec{r})] \right\} \\ & \left. - \sum_{n,m} \Lambda_{n,m} \left(\langle \psi_m | \psi_n \rangle - \delta_{n,m} \right) - \mu \left(\sum_n f(x_n) - N \right) \right\}, \end{aligned} \quad (28)$$

where, with $f_n = f(x_n)$,

$$n(\vec{r}) = \sum_\sigma \sum_n \langle \vec{r}, \sigma | \psi_n \rangle f_n \langle \psi_n | \vec{r}, \sigma \rangle, \quad (29)$$

$$\begin{aligned} n^\chi(\vec{r}) = & \sum_\sigma \sum_{\alpha, \beta} \langle \vec{r}, \sigma | \chi_\alpha \rangle \\ & \times \sum_n \langle \pi_\alpha | \psi_n \rangle f_n \langle \psi_n | \pi_\beta \rangle \langle \chi_\beta | \vec{r}, \sigma \rangle, \end{aligned} \quad (30)$$

and

$$\begin{aligned} n_R^\chi(\vec{r}) = & \sum_\sigma \sum_{\alpha, \beta \in \mathcal{C}_R} \langle \vec{r}, \sigma | \chi_\alpha \rangle \\ & \times \sum_n \langle \pi_\alpha | \psi_n \rangle f_n \langle \psi_n | \pi_\beta \rangle \langle \chi_\beta | \vec{r}, \sigma \rangle. \end{aligned} \quad (31)$$

For the sake of simplicity, we write the expression for density functionals and not for spin-density functionals. The generalization is straightforward.

The second line in Eq. 28 can be considered as a correlation correction to the density functional: In the absence of the correlation correction, the theory recovers the conventional expression of density-functional theory.

D. Exchange-correlation with local interaction

Finding an expression of the exchange-correlation functional for the interaction is not straightforward.

The exchange-correlation energy can be expressed by the interaction-strength averaged hole function⁴⁴ $h_\lambda(\vec{r}, \vec{r}')$ as

$$E_{xc}[n] = \int d^3r n(\vec{r}) \left[\int_0^1 d\lambda \frac{1}{2} \int d^3r' \frac{e^2 h_\lambda(\vec{r}, \vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \quad (32)$$

The hole function is defined via the two-particle density $n_\lambda^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')$ of the ground state for a given density $n(\vec{r})$ or spin density $n_{\sigma, \sigma'}(\vec{r})$ as

$$h_\lambda(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{n(\vec{r})} \left[n_\lambda^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') - n(\vec{r}) n(\vec{r}') \right]. \quad (33)$$

The parameter λ scales the interaction \hat{W} . The corresponding hole function is obtained from the wave function for this scaled interaction. The λ -average accounts for the difference of the kinetic energy between the interacting and the non-interacting electron gas.

Because the restricted interaction \hat{W}_R is nonlocal in the coordinates of each particle, it needs to be modified before it can be used in a density functional. We propose

to use the following model for the local interaction

$$v^{\hat{W}_R}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{n_R^\chi(\vec{r})}{n^\chi(\vec{r})} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r} - \vec{r}'|} \frac{n_R^\chi(\vec{r}')}{n^\chi(\vec{r}')}, \quad (34)$$

where $n_R^\chi(\vec{r})$ and $n^\chi(\vec{r})$ are defined by Eqs. 30 and 31. This choice for the interaction is consistent with the expression for the Hartree energy. It can systematically be extended to the full exchange correlation energy by including the remaining pair terms.

If we use the model for the restricted interaction from Eq. 34 in Eq. 32, we obtain

$$E_{xc}^{\hat{W}_R} = \int d^3r n_R^\chi(\vec{r}) \left[\frac{1}{2} \int d^3r' \frac{e^2 h(\vec{r}, \vec{r}')}{4\pi\epsilon_0|\vec{r} - \vec{r}'|} \frac{n_R^\chi(\vec{r}')}{n^\chi(\vec{r}')} \right] \quad (35)$$

Here, the λ -averaged hole function is used. Hole functions for some of the commonly used density functionals have been developed^{45,46}.

Eq. 35 reflects that only electrons on the same impurity interact with each other. Our approximation assumes that the exchange-correlation hole of the Anderson impurity model is identical to that of the fully interacting system. This is strictly valid for the exchange part, while it is an approximation for the correlation contribution.

If the hole function is not available, the most simple approximation is

$$E_{xc}^{\hat{W}_R} = \int d^3r n_R^\chi(\vec{r}) \epsilon_{xc} [n_{\sigma, \sigma'}^\chi(\vec{r})] \frac{n_R^\chi(\vec{r})}{n^\chi(\vec{r})}, \quad (36)$$

where ϵ_{xc} is the exchange correlation energy per electron.

E. Coulomb matrix elements

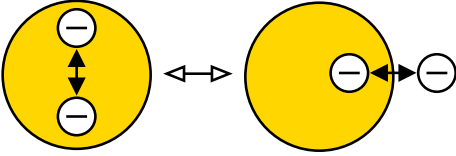


FIG. 1: Scheme to demonstrate the case where an electron leaves a correlated region. In the local approximation the interaction with the electron remaining on the correlated cluster is completely removed, explaining the need for renormalizing the Coulomb interaction.(Color online)

One of the important ingredients to our theory is the Coulomb tensor (23) projected onto the impurity orbitals. The first idea is to calculate this tensor using the local orbitals $|\chi_\alpha\rangle$ with the bare Coulomb interaction.

However, as in other local approximations, such an approach would result in too large Coulomb parameters for the reason schematically depicted in Fig. 1: If an electron leaves a correlated orbital, it is likely to be located nearby, so that only a portion of the interaction is lost.

In the local approximation the Coulomb interaction is completely removed for a particle leaving the correlated impurity. Thus the energy required to add or remove an electron from the impurity is overestimated in the local approximation, respectively charge fluctuations are artificially suppressed. Therefore, our method will require an appropriate renormalization of the local U-tensor to account for those screening channels.

There are several possible approaches to obtain this effect. One can in principle enlarge the impurity and include more extended orbitals in the correlated cluster. This will lead at least partially to the desired renormalization: The screening is taken over by the extended orbitals. Another route, which has proven to be more efficient, is to perform additional calculations using constrained DFT⁴⁷, which will also provide an estimate of the renormalization due to screening from other orbitals.

F. Extension to ensemble density-matrix functional theory

The formulation of the density-matrix-functional theory used so far is based on pure states, that, however, are not necessarily eigenstates of the particle-number operator. Usually, density-matrix-functional theory is formulated for ensembles of many-particle states. The generalization to ensemble rDMFT is straightforward. A density-matrix-functional for an ensemble of many-particle states has the form

$$\begin{aligned} F^{\hat{W}}(\rho) = & \min_{\{|\Phi_i\rangle, P_i\}} \left[\sum_i P_i \langle \Phi_i | \hat{W} | \Phi_i \rangle \right. \\ & + \sum_{\alpha, \beta} h_{\alpha, \beta} \left(\sum_i P_i \langle \Phi_i | \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta | \Phi_i \rangle - \rho_{\beta, \alpha} \right) \\ & \left. - \sum_{i, j} \Lambda_{i, j} (\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle - \delta_{i, j}) + \lambda \left(\sum_i P_i - 1 \right) \right], \end{aligned} \quad (37)$$

where P_i are probabilities for the many-particle states $|\Phi_i\rangle$. In order to ensure that the probabilities fall between zero and one, we represent them as square $P_i = X_i^2$ of a real number X_i .

Formally, the theory can be extended to finite temperatures by adding an additional entropy term $-ST = k_B T \sum_i P_i \ln(P_i)$, that represents a heat bath, to the density matrix functional.

III. EVALUATION OF THE DENSITY-MATRIX FUNCTIONAL

The reduced-density-matrix functional $F^{\hat{W}_R}$ in Eq. 28 is determined directly using the constrained-search formalism of Levy⁴². The details of the methodology will be described elsewhere.

In order to evaluate the density-matrix functional, we translate the fictitious Lagrangian methodology of Car and Parrinello for ab-initio molecular dynamics³⁸ to many-particle wave functions $|\Phi\rangle$.

The problem of ab-initio molecular dynamics and of a many-particle problem are related, as far as they are applied to the search for ground states: in both cases one has to determine one or a few of the lowest states of a highly-dimensional Hamiltonian. Furthermore, the fictitious Lagrangian formalism lends itself to the search of a minimum under constraints. In the Car-Parrinello method³⁸, the constraints are the orthonormality constraints for the Kohn-Sham wave functions. In our case it is the norm and the requirement that the wave function produces a specified reduced one-particle density matrix.

We start from a fictitious Lagrangian defined as

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(|\Phi\rangle, |\dot{\Phi}\rangle) &= \langle \dot{\Phi} | m_{\Phi} | \dot{\Phi} \rangle - \langle \Phi | \hat{W} | \Phi \rangle \\ &- \sum_{\alpha, \beta} h_{\alpha, \beta} \left(\langle \Phi | \hat{c}_{\alpha}^{\dagger} \hat{c}_{\beta} | \Phi \rangle - \rho_{\beta, \alpha} \right) \\ &+ E \left(\langle \Phi | \Phi \rangle - 1 \right). \end{aligned} \quad (38)$$

In practice, each many-particle wave function is represented by a coefficient array of the Slater determinants.

Including a friction term, the equation of motion has the form

$$m_{\Phi} |\ddot{\Phi}\rangle = - \left(\sum_{\alpha, \beta} h_{\alpha, \beta} \hat{c}_{\alpha}^{\dagger} \hat{c}_{\beta} + \hat{W} - E \right) |\Phi\rangle - |\dot{\Phi}\rangle \kappa. \quad (39)$$

This equation of motion is discretized using the Verlet algorithm⁴⁸, and the constraints are taken into account using the method of Ryckaert et al.⁴⁹.

The Car-Parrinello method is not only used to optimize the many-particle wave function for each Anderson impurity model. It is also used more conventionally to optimize dynamically the natural orbitals and occupations in

the “outer loop”. This is analogous to the conventional Car-Parrinello method, which optimizes the Kohn-Sham wave functions. Both, natural orbitals and Kohn-Sham wave functions are single-particle wave functions.

IV. MODEL CALCULATIONS

In order to explore the workings of the formalism described in the previous sections, we performed calculations on model systems that allow comparison to exact results.

The model systems are Hubbard chains with $N_s = 2$, $N_s = 4$, and $N_s = 6$ sites. Their Hamiltonian is

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_{R=1}^{N_s} \hat{W}_R, \quad (40)$$

where \hat{T} describes the non-interacting part of the Hamiltonian

$$\hat{T} = -t \sum_{R=1}^{N_s-1} \sum_{\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}} \left(\hat{c}_{R, \sigma}^{\dagger} \hat{c}_{R+1, \sigma} + \hat{c}_{R+1, \sigma}^{\dagger} \hat{c}_{R, \sigma} \right), \quad (41)$$

and \hat{W}_R is the interaction on a the R -th site

$$\hat{W}_R = U \hat{n}_{R, \uparrow} \hat{n}_{R, \downarrow}. \quad (42)$$

t is the hopping parameter and U is the Coulomb parameter. $\hat{n}_{R, \sigma} = \hat{c}_{R, \sigma}^{\dagger} \hat{c}_{R, \sigma}$ is the particle-number operator for the specified orbital.

We adapted Eq. 28 to the Hubbard chain by ignoring Hartree and exchange energy terms. They cancel exactly on this level of the theory.

$$\begin{aligned} \bar{E}(N) &= \min_{\{|\psi_n\rangle, x_n\}} \left\{ \sum_n f(x_n) \langle \psi_n | \hat{T} | \psi_n \rangle + \sum_R F^{\hat{W}_R}(\{\rho_{\alpha, \beta}\}) \right. \\ &\quad \left. - \sum_{n, m} \Lambda_{n, m} \left(\langle \psi_m | \psi_n \rangle - \delta_{m, n} \right) - \mu \left(\sum_n f(x_n) - N \right) \right\}, \end{aligned} \quad (43)$$

where the $f(x_n)$ are the occupations defined in Eq. (21), and the one-particle states $|\psi_n\rangle$ are the natural orbitals. The density-matrix functional for each site has the form

$$F^{\hat{W}_R}(\{\rho_{\alpha, \beta}\}) = \min_{|\Phi\rangle} \left[\langle \Phi | \hat{W}_R | \Phi \rangle + \sum_{\alpha, \beta} h_{\alpha, \beta} \left(\langle \Phi | \hat{c}_{\alpha}^{\dagger} \hat{c}_{\beta} | \Phi \rangle - \rho_{\beta, \alpha} \right) - E \left(\langle \Phi | \Phi \rangle - 1 \right) \right]. \quad (44)$$

The total energy for half filling is shown in figure 2 as function of the interaction strength U . Of interest is if

and how the interaction switches off the covalent interaction due to left-right correlation⁵⁰. Left-right correlation

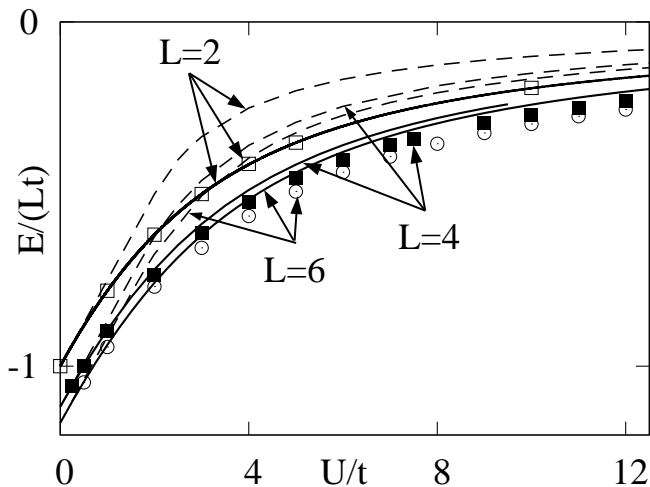


FIG. 2: Energy as function of the interaction strength of the 2-, 4-, and 6-site Hubbard chains at half filling. Results from our theory (symbols) are compared with the exact result (solid line) and the mean-field approximation (dashed line).

describes that two electrons forming a bond avoid being on the same site in order to lower their Coulomb repulsion and plays a major role in chemistry, because it is vital for understanding the dissociation of chemical bonds. Due to this effect, the covalent interaction energy is completely lost as the interaction grows. To make contact to the correlation effects in solids, we note that left-right correlation describes the same physical mechanism that is responsible for the Mott band gap.

For the dimer at half filling, our theory reproduces the exact result, because the many-particle wave function for the two-particle state is completely determined by the density matrix. For the other systems, our theory underestimates the exact result. This finding is explained in the appendix A. The underestimation is strongest for intermediate interactions and vanishes for weak and for strong interactions. However, most importantly, our theory describes the nature of the ground state correctly as a quantum mechanical singlet with proper left-right correlations, which manifest themselves as strong anti-ferromagnetic correlations in the present model. This feature is evident from Fig. 3 where we present the spin-spin correlation function $S_{R,R'} = \langle \Phi_R | \hat{S}_R \hat{S}_{R'} | \Phi_R \rangle$ for the 4-site chain with $U/t=1$ (top) and $U/t=8$ (bottom) at half filling compared to the exact result. Note that one observes an increase of the nearest-neighbor correlation with increasing U , which is in accordance with the general tendency of the Hubbard model towards anti-ferromagnetism at half filling. The correlation length is well reproduced within our theory, albeit somewhat underestimated as compared to the exact result. The latter point is to be expected, because the one-dimensional Hubbard model is a Luttinger liquid with a slow algebraic decay of spin-spin correlations, while for our local

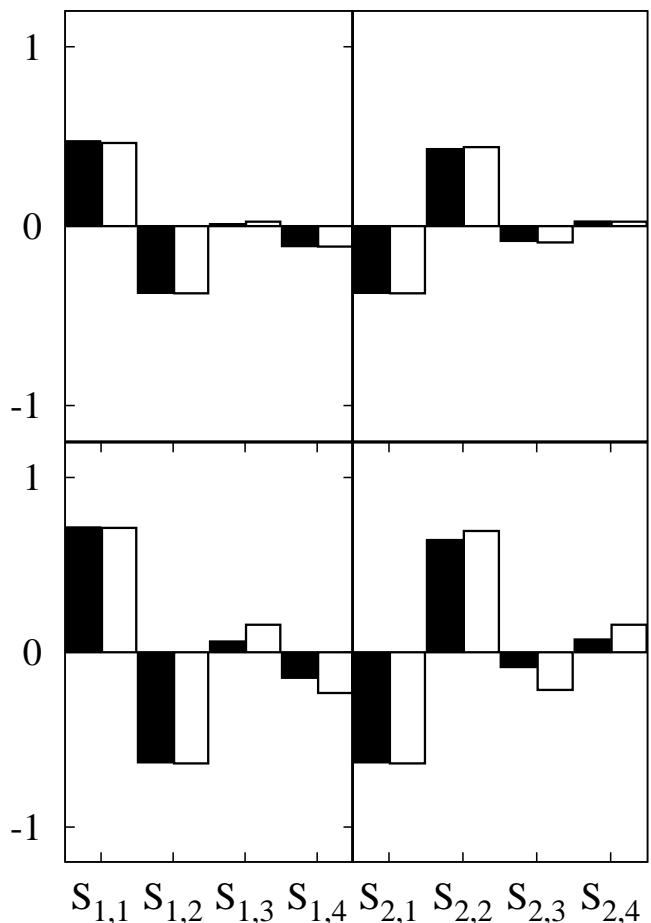


FIG. 3: Spin-spin correlation function $S_{R,R'} = \langle \Phi_R | \hat{S}_R \hat{S}_{R'} | \Phi_R \rangle$ for the 4-site chain with $U/t=1$ (top) and $U/t=8$ (bottom) at half filling. The many-particle wave functions $|\Phi_R\rangle$ is that of the Anderson model with the impurity at the site of the first site index of $S_{R,R'}$. Site one is the left terminal site and site two is the left central site. The results from our theory, shown as black bars are compared with the exact result for the Hubbard chain, shown as white bars. The results show the antiferromagnetic coupling of the approximate ground states. The antiferromagnetic correlation grows with increasing U . The correlation length of the is well described by our theory, even though underestimated for large U .

approximation we can expect that the corresponding correlation function is rather that of a Fermi liquid with the standard Friedel oscillation exponent.

A correct description of the ground state, in particular reproducing the proper anti-ferromagnetic correlations, is by no means trivial. The reason is that left-right correlation in a singlet cannot be captured by a single Slater determinant. Thus, it cannot be obtained in an independent-electron picture.

In order to compare our results with the independent-electron picture, we performed calculations based on a static mean-field theory. To generate a static mean-field

description within our density-matrix functional framework, one simply has to replace $F^{WR}[\rho]$ in Eq. 43 by the expression $W_R^{MF}[\rho] = U\rho_{R\uparrow,R\uparrow}\rho_{R\downarrow,R\downarrow}$.

The ground state in the mean-field approximation is a single Slater determinant. For small interaction strengths, the wave function is formed from the two bonding orbitals and the electrons remain uncorrelated. As a consequence the total energy raises with constant slope with the interaction strength. At approximately $U = 2t$, the mean-field ground-state wave function undergoes a transition to an anti-ferromagnetic state. As in a typical second order transition, the magnetization grows with an approximate square-root behavior away from the transition. In the large- U limit, each site has the magnetic moment of one electron. The anti-ferromagnetic state is a so-called broken-symmetry state, which is not an eigenstate of the total spin. For the dimer, such a broken-symmetry state can be described as a superposition of a singlet and a triplet state. The true ground state, however, is a pure singlet, because only the singlet state can profit from some remaining covalency.

Another interesting quantity for the Hubbard model is the double occupancy, defined as $d_R = \langle \Phi | \hat{n}_{R,\uparrow} \hat{n}_{R,\downarrow} | \Phi \rangle$. In the Hubbard model, the interaction energy depends exclusively on the sum of the double occupancies.

In our theory, we extract the double occupancy of a given site from the Anderson impurity model with the interaction at that site. Hence, the double occupancy is calculated for each site from a different Anderson impurity model and thus from a different wave function.

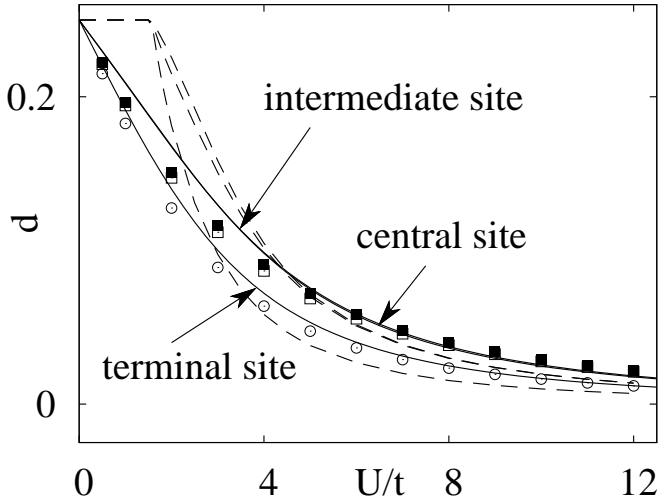


FIG. 4: Double occupancy the 6-site Hubbard chain at half-filling as function of the interaction strength from our theory (symbols) in comparison with the exact result (lines). Finite-size effects can be estimated by comparing the central sites (black squares) with the subsurface (open squares) and surface sites (open circles). The exact result does not distinguish appreciably between central and subsurface sites, which indicates that the underestimation by our theory is not a finite size effect.

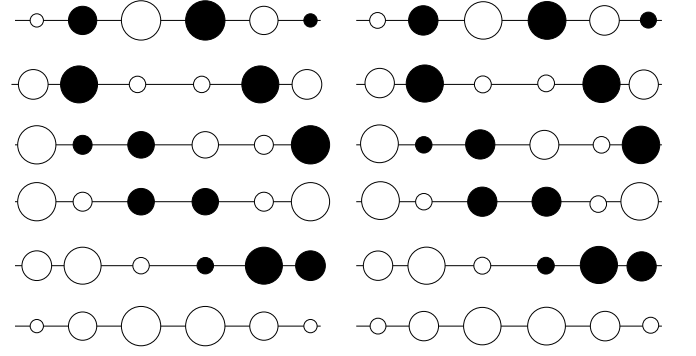


FIG. 5: Natural orbitals of the 6-site Hubbard chain for $U=0$ (left) and $U/t=8$ (right). The radius of each sphere is proportional to the amplitude of the natural orbital, and the area is proportional to the site occupation. Full and open circles represent the different signs of the orbital coefficients. The orbitals are arranged with decreasing occupation from bottom to top. For each spatial orbital shown, there are two spin orbitals.

The double occupancy for the 6-site Hubbard chain is shown in figure 4. The continuous suppression of the double occupancy with increasing interaction strength is well reproduced. Also the difference between surface sites and the center of the chain is in agreement with the exact calculation. However, our theory tends to underestimate the double occupancy resulting in a somewhat steeper slope in the small- U limit. The large- U limit is well reproduced.

The double occupancy provides clear evidence for the strength of the presented theory as compared to the mean-field theory. In the mean-field theory, the double occupancy remains at $d = \frac{1}{4}$ until $U \approx 2t$, from where it starts to decrease as the system builds up anti-ferromagnetic correlations. In the exact result, and in our approximation, the double occupancy starts to decrease as soon as the interaction is switched on. The failure of mean-field theory is due to its inability to produce the correct singlet ground state.

While the Anderson impurity models provide a local perspective and insight on electron correlations as they are present in the many-particle wave function, the density matrix provides the global perspective. The density matrix is fully described by a set of one-particle orbitals, the natural orbitals, and their occupations. While the natural orbitals are distinct from Kohn-Sham orbitals of density-functional theory, they provide similar type of information on the system.

It is striking that the natural orbitals depend very little on the interaction strength as seen in figure 5. Qualitatively there is no difference and the quantitative changes are barely visible in this representation. However, the interaction strength has a strong effect on the occupations as shown in figure 6. While the occupations in the (non-degenerate) ground state of a non-interacting system are always either zero or one, all occupations become frac-

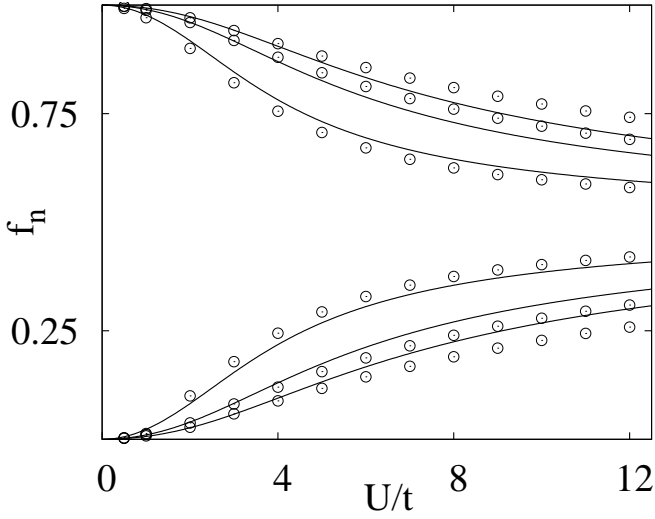


FIG. 6: Occupations f_n of the natural orbitals as function of the interaction strength from our theory (circles) compared to exact result. The occupations become more equally distributed with increasing interaction strength.

tional if the interaction is switched on. From a chemical point of view, the depopulation of bonding orbitals and the population of formerly unoccupied antibonding orbitals reflects the depression of the covalent interaction by the interaction. From a solid-state point of view, the behavior seen in Fig. 6 is reminiscent of the momentum distribution functions of a Fermi-liquid or the Luttinger liquid. While for noninteracting particles the momentum distribution has a sharp drop of the occupations from one to zero at the Fermi momentum, for the interacting electron system, it exhibits a gradual decrease with either a drop of size $Z^{-1} < 1$, the quasi-particle renormalization factor of a Fermi liquid, or, for a Luttinger liquid, a sharp change with an algebraic singularity at the Fermi momentum.

The smearing out of the occupations implies that the number of one-particle wave functions to be considered must be larger than that required for density-functional theory. If we venture into an extrapolation of our findings to real systems, we expect that it will be necessary to include one-particle wave functions $|\psi_n\rangle$ up to the antibonding orbitals of bonds for which left-right correlation is important. This implies that we need to include orbitals up to several electron volts above the Fermi-level. Working in our favor is that in the strongest bonds, with high-lying antibonding states, the kinetic energy is large and therefore dominating over the Coulomb repulsion. Correlations are dominant in relatively weak bonds, either when they are stretched to the dissociation limit, or when they involve d- and f-electron orbitals or π bonds.

One of the major problems plaguing density-functional calculations is the band-gap problem. Here, we do not refer to the optical band gap, which is an excited state property and which, in a strict sense, is neither accessible

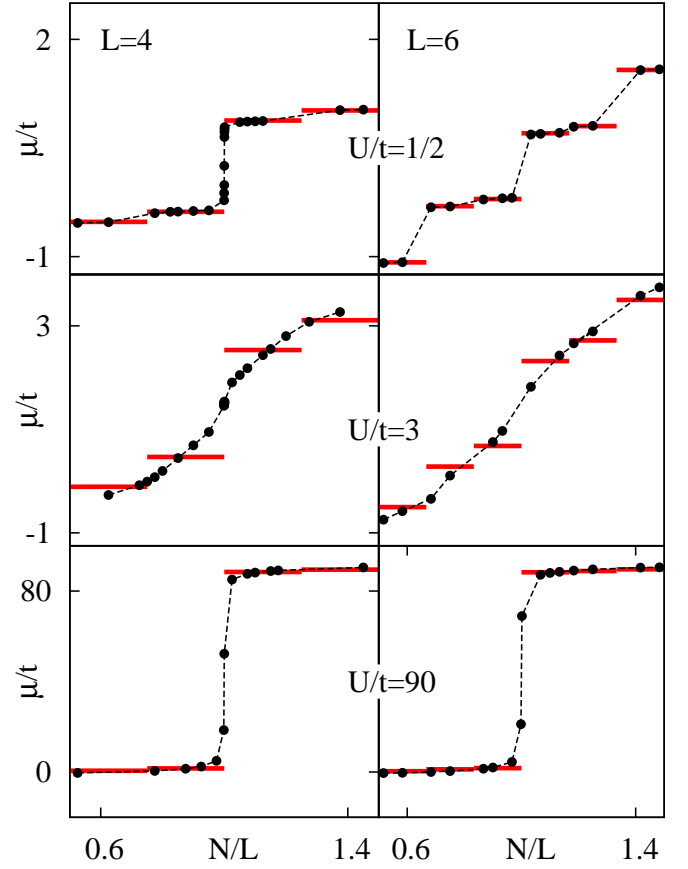


FIG. 7: Chemical potentials μ versus filling N/L from our theory (spheres and dashed lines) and the exact Hubbard chain (solid lines) for the four-site (left) and the six-site (right) Hubbard chains as function of the particle number for $U/t = 1/2$, $U/t = 3$ and $U/t = 90$ from top to bottom. The dashed lines are a guide to the eye and connect the data points. (Color online)

by ground-state DFT nor by our theory. Instead we investigate here the thermodynamic gap, which we define as

$$\Delta = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\left. \frac{dE}{dN} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{dE}{dN} \right|_{N-\delta} \right).$$

Because $E(N)$ is a series of line-segments interpolating between the values for integer particle numbers N , this definition is identical to the more common expression $\Delta = E(N+1) - 2E(N) + E(N-1)$, which is the difference $\Delta = A - I$ between electron affinity A and ionization potential I . Because $E(N)$ is a true ground-state property, it should be properly described both by our theory and by correct density-functional theory. A failure of describing the thermodynamic gap has a fundamental impact on the defect chemistry in semiconductors and insulators.

The chemical potential $\mu(N) = \frac{dE}{dN}$ for different interaction strengths calculated with our theory is shown in figure 7 and compared to the exact thermodynamic band gap, included as horizontal lines in the figure. It

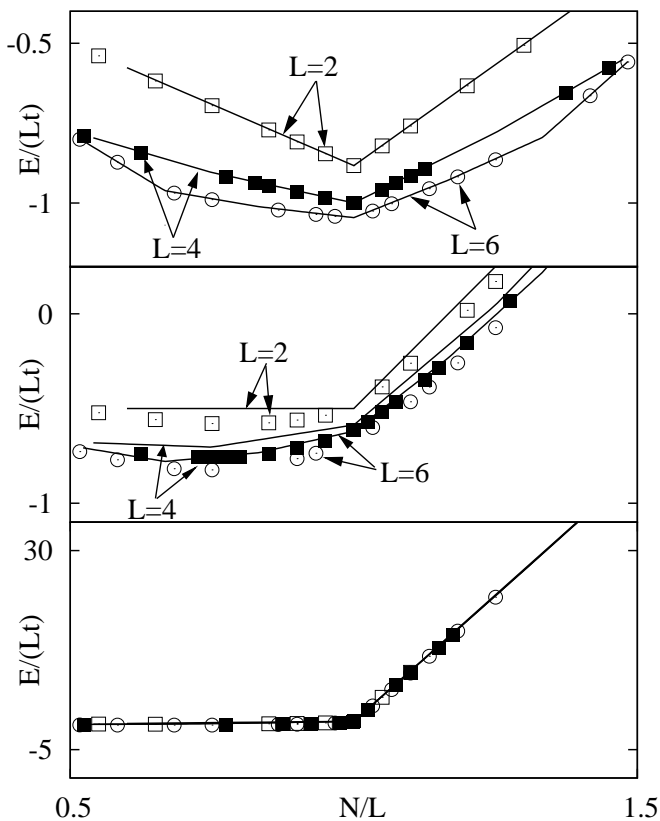


FIG. 8: Total energy for fractional particle numbers N divided by the number of sites L of the Hubbard chains for $U/t = 1/2$ (first panel), $U/t = 3$ (second) and $U/t = 90$ (third). Symbols denote results from our theory, lines the exact behavior.

is obvious that our theory does not yield a discontinuity. Despite of this, the value of the band gap can nevertheless be obtained using Slater's transition rule as $\Delta = \mu(N + \frac{1}{2}) - \mu(N - \frac{1}{2})$ from the difference of the chemical potentials at half-integer occupations.

The failure to describe the discontinuity of the chemical potential, and thus the band gap, reminds of the behavior of approximate density-matrix functionals.⁵¹ These functionals do not make the local approximation, but use approximate numerical representations of the exchange correlation energy. Also here, the discontinuity vanishes, while the band gap calculated with half-occupied orbitals are satisfactory predictions.

Except for the non-interacting case, the total energy appears to be a continuous function of the particle number within our theory, while the exact result has jumps in the slope at integer fillings. We attribute this deficiency of our theory to its tendency to underestimate the total energy. As seen in figure 8 this underestimation is most prominent for fractional particle numbers at intermediate interaction strengths. For small or huge values of U the effect is less visible; but here, too, the variation across integer fillings is smooth, as it is apparent from Fig. 7. As discussed in appendix A this defect is related to the fact

that the wave function for each Anderson-impurity model is optimized individually. An approximation based on a common wave function for all sites may direct towards a remedy of this problem.

V. CONCLUSION

We proposed a pathway to include explicit correlations into density-functional based calculations. The guiding ideas have been to develop a strict variational approximation of the interacting electron gas, that avoids the dimensional bottleneck of many-particle quantum theory, and that allows seamless incorporation into electronic structure methodology of density-functional theory.

Let us summarize what we have accomplished so far: Based on a general formulation using a density-matrix-functional description of the solid, the many-particle problem for the lattice with the full interaction has been replaced by a collection of generalized multi-orbital Anderson impurity models, defined through the functionals F^{WR} , see Eq. (26). These Anderson impurity models are defined relative to the DFT functional as accurate way to obtain the quasi-particle dispersion including effects of non-local correlations and proper screening. Since the local DFT contributions can be explicitly subtracted from the density-matrix functional, the problem of double counting can be treated without further assumptions in this approach. Restricting the actual correlations to one site only has proven to be a powerful idea in many-particle schemes such as Dynamical Mean-Field theory. We believe that the density-matrix functional approach plus local approximation as proposed in this paper, when properly implemented, will provide a tool to treat correlation effects in a spirit similar to DMFT, however using the information of the density-matrix only.

As test case we applied our method to finite Hubbard chains as simple model systems. The extremalization of the the density-matrix functional is done on the fly using an explicit constrained-search algorithm⁴². This iterative approach has been solved by a dynamical approach inspired by the Car-Parrinello method. The iterative nature of the constrained-search algorithm holds promise to important cost reductions in an outer self-consistency loop.

In contrast to static mean-field theory, our method produces at half filling the correct singlet state with strong anti-ferromagnetic correlations, and thus gives a qualitative description of left-right correlation. The local approximation smears out the band-gap, which has been observed similarly in approximate density-matrix functionals. The energy levels of the many-particle system are, however, well approximated using the chemical potentials half-integer particle numbers.

Presently, each of these Anderson impurity models still represents a nontrivial many-particle problem on the infinite lattice. Thus, apparently nothing has been gained so far regarding a calculation of physical properties in this

approximation. The important next step now is to reformulate the effective quantum impurity problem in a way that it can be solved efficiently. In standard DMFT the important aspect is that the actual lattice structure only enters through the density of states. As consequence, the solution of the effective quantum impurity problem can be done without ever resorting to the actual lattice.

It is obviously important to develop a similar approach for the local density-matrix functional. The most straightforward idea here would be to treat the quantum impurity as open quantum system and apply techniques developed in this field to facilitate the creation of an efficient impurity solver for our theory.

Acknowledgments

We thank Michael Pothoff and Karsten Held for stimulating discussions. Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft through SPP1145 and FOR1346 is gratefully acknowledged.

Appendix A: Local approximation

Here we show that distributing the interaction into many Anderson-impurity models leads to an underestimation of the energy, i.e.

$$F^{\sum_R \hat{W}_R}[\rho] \geq \sum_R F^{\hat{W}_R}[\rho]. \quad (\text{A1})$$

Let $|\Phi_0[\rho]\rangle$ be the ground-state wave function for the interaction $\sum_R \hat{W}_R$ and a one-particle term \hat{h}_0 so that

$$\left[\hat{h}_0[\rho] + \sum_R \hat{W}_R - \mathcal{E}_0[\rho] \right] |\Phi_0[\rho]\rangle = 0. \quad (\text{A2})$$

The one-particle term $\hat{h}_0[\rho]$ is determined such that $|\Phi_0[\rho]\rangle$ produces the specified reduced density matrix ρ . Let furthermore $|\Phi_R[\rho]\rangle$ be the ground-state wave function with only a local interaction on site R and with the specified reduced density matrix:

$$\left[\hat{h}_R[\rho] + \hat{W}_R - \mathcal{E}_R[\rho] \right] |\Phi_R[\rho]\rangle = 0. \quad (\text{A3})$$

With these definitions, we obtain the desired inequality Eq. A1:

$$\begin{aligned} F^{\sum_R \hat{W}_R}[\rho] &= \sum_R \left\langle \Phi_0[\rho] \left| \hat{W}_R \right| \Phi_0[\rho] \right\rangle \\ &\geq \sum_R \left\langle \Phi_R[\rho] \left| \hat{W}_R \right| \Phi_R[\rho] \right\rangle = \sum_R F^{\hat{W}_R}[\rho]. \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

The argument rests on the simple fact that the energy decreases, if one optimizes wave functions for each impurity model individually, rather than to select one wave function that needs to suit all local interactions simultaneously.

-
- * Electronic address: peter.bloechl@tu-clausthal.de
- ¹ P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 864 (1964).
 - ² W. Kohn and L. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965).
 - ³ G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **56**, 755 (1984).
 - ⁴ M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
 - ⁵ E. Dagotto, Rev. Mod. Phys. **66**, 763 (1994).
 - ⁶ M. B. Salamon and M. Jaime, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
 - ⁷ H. v. Löhneysen, A. Rosch, M. Vojta, and P. Wölfle, Rev. Mod. Phys. **79**, 1015 (2007).
 - ⁸ J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. London A **276**, 238 (1963).
 - ⁹ J. Kanamori, Prog. Theor. Phys. **30**, 275 (1963).
 - ¹⁰ M. C. Gutzwiller, Phys. Rev. Lett. **10**, 159 (1963).
 - ¹¹ F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, Rep. Prog. Phys. **61**, 237 (1998).
 - ¹² V. Anisimov, J. Zaanen, and O. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
 - ¹³ A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993).
 - ¹⁴ G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, and J. Hafner, Phys. Rev. B **69**, 165107 (2004).
 - ¹⁵ A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg, Rev. Mod. Phys. **68**, 13 (1996).
 - ¹⁶ T. Pruschke, M. Jarrell, and J. K. Freericks, Adv. in Phys. **44**, 187 (1995).
 - ¹⁷ T. Obermeier, T. Pruschke, and J. Keller, Phys. Rev. B **56**, R8479 (1997).
 - ¹⁸ R. Zitzler, T. Pruschke, and R. Bulla, Eur. Phys. J. B **27**, 473 (2002).
 - ¹⁹ T. Pruschke, Prog. Theo. Phys. Suppl. **160**, 274 (2005).
 - ²⁰ T. A. Maier, M. Jarrell, T. Pruschke, and M. Hettler, Rev. Mod. Phys. **77**, 1027 (2005).
 - ²¹ G. Kotliar and D. Vollhardt, Physics Today **57**, 53 (2004).
 - ²² G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, and C. A. Marianetti, Rev. Mod. Phys. **78**, 865 (2006).
 - ²³ K. Held, I. A. Nekrasov, G. Keller, V. Eyert, N. Blümer, A. K. McMahan, R. T. Scalettar, T. Pruschke, V. I. Anisimov, and D. Vollhardt, phys. stat. sol. (b) **243**, 2599 (2006).
 - ²⁴ S. Y. Savrasov, G. Kotliar, and E. Abrahams, Nature **410**, 793 (2001).
 - ²⁵ V. Anisimov, D. Kondakov, A. Kozhevnikov, I. Nekrasov, Z. Pchelkina, J. Allen, S. Mo, H. Kim, P. Metcalf, S. Suga, et al., Phys Rev B **71**, 125119 (2005).
 - ²⁶ F. Lechermann, A. Georges, A. Poteryaev, S. Biermann, M. Posternak, A. Yamasaki, and O. K. Andersen, Phys Rev B **74**, 125120 (2006).
 - ²⁷ D. Jacob, K. Haule, and G. Kotliar, Epl-Europhys Lett **84**, 57009 (2008).
 - ²⁸ B. Amadon, F. Lechermann, A. Georges, F. Jollet, T. O. Wehling, and A. I. Lichtenstein, Phys Rev B **77**, 205112 (2008).

- (2008).
- ²⁹ K. Haule, C.-H. Yee, and K. Kim, Phys. Rev. B **81**, 195107 (2010).
 - ³⁰ F. Aryasetiawan, M. Imada, A. Georges, G. Kotliar, S. Biermann, and A. Lichtenstein, Phys. Rev. B **70**, 195104 (2004).
 - ³¹ T. Gilbert, Phys. Rev. B **12**, 2111 (1975).
 - ³² A. Müller, Phys. Lett. **105A**, 446 (1984).
 - ³³ S. Goedecker and C. Umrigar, Phys. Rev. Lett. **81**, 866 (1998).
 - ³⁴ G. Csanyi and T. Arias, Phys. Rev. B **61**, 7348 (2000).
 - ³⁵ M. Buijse and E. Baerends, Mol. Phys. **100**, 401 (2002).
 - ³⁶ O. Gritsenko, K. Pernal, and E. Baerends, J. Chem. Phys. **122**, 204102 (2005).
 - ³⁷ S. Sharma, J. Dewhurst, N. Lathiotakis, and E. K. U. Gross, Phys. Rev. B **78**, 201103 (2008).
 - ³⁸ R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
 - ³⁹ P. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
 - ⁴⁰ A. Coleman, Rev. Mod. Phys. **35**, 668 (1963).
 - ⁴¹ P.-O. Löwdin, Phys. Rev. **97**, 1474 (1955).
 - ⁴² M. Levy, Proc. Nat'l Acad. Sci. USA (1979).
 - ⁴³ P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
 - ⁴⁴ J. Harris and R. Jones, J. Phys. F: Met. Phys. **4**, 1170 (1974).
 - ⁴⁵ H. Bahmann and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **128**, 234104 (2008).
 - ⁴⁶ J. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, Phys. Rev. B **54**, 16533 (1996).
 - ⁴⁷ P. H. Dederichs, S. Blügel, R. Zeller, and H. Akai, Phys. Rev. Lett. **53**, 2512 (1984).
 - ⁴⁸ L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
 - ⁴⁹ J.-P. Ryckaert, G. Cicotti, and H. J. C. Berendsen, J. Comp. Phys. **23**, 327 (1977).
 - ⁵⁰ W. Kolos and C. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **32**, 205 (1960).
 - ⁵¹ N. Helbig, N. Lathiotakis, M. Albrecht, and E. Gross, Europhys. Lett. **77**, 67003 (2007).
 - ⁵² We use the term N-representable in its generalized meaning allowing also density matrices obtained from superpositions of states with different particle numbers.